SYNTHESE VON KOHLENWASSERSTOFFEN DURCH UMSETZUNG VON METHANOL AN ZEOLITHKATALYSATOREN DES TYPS ZSM 5

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
ULRICH TÖRK

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0039

SYNTHESE VON KOHLENWASSERSTOFFEN DURCH UMSETZUNG VON METHANOL AN ZEOLITHKATALYSATOREN DES TYPS ZSM 5

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
ULRICH TÖRK

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am: 28.06.1982
Disputation am: 16.07.1982
Referent : Prof. Dr. M. Baerns
Koreferent : Prof. Dr. H. Sabrowski

Meiner lieben Frau Iris und meinen

Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 1979 bis Mai 1982 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns danke ich sehr für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Dissertation und für deren Betreuung durch ihn.

Ferner danke ich für die Unterstützung, die mir von verschiedener Seite zuteil wurde:

Die Na-Form der eingesetzten Zeolithe wurden von Herrn Prof. Dr. H. Lechert, Universität Hamburg, zur Verfügung gestellt.
Die Charakterisierung der Katalysatoren wurde teilweise am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum - Prof. Dr. O. W. Flörke - durchgeführt. Hier waren die Herren Dr. Oehlschlegel (Kristallstrukturuntersuchungen), Dr. Bijvank (Kristallitgröße) und Dr. Werding (chemische Zusammensetzung der Katalysatoren) mit Rat und Tat behilflich.

ZUSAMMENFASSUNG

1) Die Produktverteilung bei der durch Zeolithkatalysatoren vom Typ H-ZSM 5 katalysierten Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen wurde in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis des Kontakts und den Reaktionsbedingungen untersucht. Um zusätzliche Hinweise über den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurde auch Dimethylether, der sich als Zwischenprodukt bei der Abreaktion von Methanol bildet, eingesetzt.

2) Das Si/Al-Verhältnis der eingesetzten Katalysatoren A, B und C betrug 52, 114 und 462.Das Maximum der Kristallitgrößenverteilung lag bei den Kontakten A und C zwischen 1.2 und 2.3 µm, bei Kontakt B zwischen 0 und 1.2 µm. Die Zugänglichkeit des intrakristallinen Kanalsystems wurde durch Bestimmung des sogenannten Constraint Index charakterisiert, dessen Wert für die Kontakte A, B und C 1.95, 1.90 und 1.38 betrug.

3) Die Kohlenwasserstoffsynthese aus Methanol wurde bei Temperaturen zwischen 310°C und 590°C sowie Methanolanfangspartialdrucken von 90 bis 810 mbar in einem integral betriebenen Mikrorohrreaktor mit jeweils etwa 100 mg Katalysatoreinwaage durchgeführt. Die Katalysatorschüttung wurde mit Quarz der Körnung < 0.35 mm aufgelockert und Wasserstoff als Trägergas verwendet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so variiert, daß Methanolumsätze im Bereich von 3 bis 100 % erhalten wurden. Die Umsetzung von Dimethylether wurde bei 350°C und einem Dimethyletheranfangspartialdruck von 50 mbar an Katalysator A durchgeführt. Durch Verändern des Durchsatzes wurden Umsätze zwischen 13 und 100 % eingestellt. Eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen, die zweckmäßigerweise in folgende Produktgruppen zusammengefaßt wurden, bildeten sich:
C_2- bis C_5- und C_6- bis C_8-Olefine, Isocyclen, Aromaten und Paraffine.

4) Die untersuchten Kontakte desaktivierten im Laufe einiger Stunden merklich durch Verkokung. Durch Regenerierung konnte das ursprüngliche Aktivitätsniveau der Kontakte nicht wieder hergestellt werden, was vermutlich der Umwandlung der aktiven Brönstedsauren Zentren in Lewis Zentren zuzuschreiben ist. Daher können für die Beeinflussung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Methanols durch die Reaktionsbedingungen und das Si/Al-Verhältnis der Kontakte nur Tendenzen angegeben werden.

5) Die Aktivität der Kontakte A und B war etwa gleich groß, während die des Kontaktes C vergleichsweise klein war. Die Methanolumsetzungsgeschwindigkeit wurde durch Zunahme des Methanolpartialdrucks erhöht; die Abhängigkeit konnte jedoch wegen der schwankenden Aktivität nicht quantifiziert werden. Zunehmende Reaktionstemperatur führte oberhalb 350°C an den Kontakten A und B nur zu geringer Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit. Für die Methanolumsetzung konnte für die Kontakte A und B eine scheinbare Aktivierungsenergie von 30 kJ/mol und für Kontakt C von 45.5 kJ/mol abgeschätzt werden. Es wurde angenommen, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht durch reine Filmdiffusion, sondern durch den Übergangsbereich zwischen Film- und Porendiffusion kontrolliert wird.

6) Der Dimethylether, der sich bekanntlich aus Methanol als Zwischenprodukt auf dem Wege zu den Kohlenwasserstoffen bildet, stand nicht mit Methanol im thermodynamischen Gleichgewicht, da offenbar seine Weiterreaktion zu den primären Olefinen schneller als seine Bildung verlief. Aus der Umsatzabhängigkeit der C_2- bis C_5-Olefine, die nach Literaturangaben ebenfalls als Zwischenprodukte anzusehen sind, kann geschlossen werden, daß ihre Weiterreaktion unter den gewählten Bedingungen sehr langsam verläuft. Die C_6- bis C_8-Olefine und Isocyclen verhielten sich wie Zwischenprodukte.

Die Aromaten- und Paraffinausbeute nahm erwartungsgemäß mit steigendem Umsatz zu; d.h. hier handelt es sich um Endprodukte.

7) Eine Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses führt zur Ausbeutesteigerung der C_2- bis C_5-Olefine, während der Aromatenanteil abnimmt. Wegen experimenteller Schwierigkeiten konnte der Einfluß des Si/Al-Verhältnisses auf die Ausbeuten der anderen Kohlenwasserstoffe nicht untersucht werden.

8) Mit steigendem Methanolanfangspartialdruck wurden nur tendenzielle Änderungen der Produktverteilung beobachtet. Kohlenwasserstoffe wurden bei steigendem Methanoldruck erst bei höherem Umsatz gebildet, die Ausbeuten der C_2- bis C_5- und C_6- bis C_8-Olefine nahmen zugunsten der Paraffine und Isocyclen ab; die Aromatenausbeuten wurden nicht beeinflußt.

9) Mit zunehmender Reaktionstemperatur werden schon bei niedrigerem Methanolumsatz Kohlenwasserstoffe gebildet. Bis auf Methan nehmen die Paraffinausbeuten mit steigender Reaktionstemperatur ab, dagegen nimmt die Methanausbeute oberhalb 450°C stark zu. Die Ausbeute der C_2- bis C_5-Olefine wird durch erhöhte Reaktionstemperatur vergrößert, während die Ausbeuten der C_6- bis C_8-Olefine, Isocyclen und Aromaten nicht signifikant beeinflußt werden.

10) Wird Dimethylether statt Methanol eingesetzt, so werden gleichzeitig Kohlenwasserstoffe und Methanol auf parallelen Reaktionswegen gebildet, wohingegen bei Einsatz von Methanol zunächst Dimethylether und dann Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Die Ausbeuten der nach dem Kenntnisstand als Zwischenprodukte angesehenen C_2- bis C_5- und C_6- bis C_8-Olefine und Isocyclen sind bei Einsatz von Dimethylether größer, die

der Endprodukte Paraffine und Aromaten kleiner als bei Einsatz von Methanol, weil die primären Olefine hauptsächlich aus Dimethylether gebildet werden und mit Methanol weiterreagieren.

11) Methanol und Dimethylether adsorbieren an den aktiven Brönsted-sauren Zentren der Katalysatoren, zwischen beiden Komponenten stellt sich nur annähernd das thermodynamische Gleichgewicht ein, weil Dimethylether zu den primären Produkten Ethylen, Propen und Methan abreagiert, wobei letzteres nur noch desorbieren kann. Ethylen, Propen und sauerstoffhaltige Edukte in adsorbiertem Zustand werden zu höheren Olefinen umgesetzt; der Kettenaufbau durch Reaktion von Methanol mit einem Olefin verläuft offenbar schneller als durch Dimerisierung zweier Olefine. Die höheren Olefine können cyclisieren und aromatisieren sowie unter Einwirkung von Hydridspezies, die bei der Aromatisierung entstehen, zu Paraffinen weiterreagieren.

12) Die niedrigen Methanolkonzentrationen an der äußeren Oberfläche der Kontakte infolge Film- und Porendiffusionshemmung bewirken die hohen Ausbeuten an kurzkettigen Olefinen, weil deshalb die Weiterreaktion zu höheren Olefinen, Isocyclen und Aromaten verlangsamt wird.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
1.1.	Gegenwärtiger Kenntnisstand zur Umsetzung von Methanol an Zeolithen	2
1.1.1.	Zeolithe vom Typ ZSM 5	2
1.1.1.1.	Chemische Zusammensetzung	2
1.1.1.2.	Kristallstruktur	3
1.1.2.	Herstellung des Zeolithtyps ZSM 5	5
1.1.3.	Charakterisierung der sauren Zentren	6
1.2.	Mechanismus der Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Methanol an Zeolithen vom Typ ZSM 5	8
1.2.1.	Etherbildung	8
1.2.2.	Bildung primärer Olefine	9
1.2.3.	Weiterreaktion der primären Olefine	12
1.2.4.	Bildung der Endprodukte	13
1.3.	Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung	13
1.3.1.	Reaktionstemperatur	14
1.3.2.	Methanoldruck	15
1.3.3.	Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Katalysators	17
1.4.	Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol	17
1.5.	Zusammenfassung des derzeitigen Kenntnisstandes	19
2.	Problemstellung und Untersuchungsmethodik	21
3.	Versuchsapparatur und -durchführung	24
3.1.	Versuchsapparatur	24
3.1.1.	Zuspeisung der Reaktanden	24
3.1.2.	Verwendete Reaktoren	28
3.1.3.	Analytik	33

		Seite
3.2.	Versuchsdurchführung	35
3.2.1.	Vorbehandlung des Zeolithen	36
3.2.2.	Messungen zur Umsetzung von Methanol und Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen an H-ZSM 5 Zeolithen	36
3.3.	Auswertung der primären Versuchsergebnisse	39
3.4.	Fehlerbetrachtung	41
3.5.	Methoden zur Charakterisierung der eingesetzten Zeolithe	44
4.	Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse	46
4.1.	Charakterisierung der ZSM 5-Zeolithkatalysatoren	46
4.1.1.	Kristallstrukturuntersuchung	47
4.1.2.	Kristallitgrößenverteilung	47
4.1.3.	Chemische Zusammensetzung der Katalysatoren	47
4.1.4.	Charakterisierung der Zugänglichkeit des intrakristallinen Kanalsystems	52
4.2.	Ergebnisse einleitender Versuche	54
4.2.1.	Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse	54
4.2.2.	Desaktivierung und Regenerierung	56
4.2.3.	Beeinflussung der Produktverteilung durch das Trägergas	59
4.2.4.	Beeinflussung der Produktverteilung durch den Reaktortyp	61
4.3.	Beeinflussung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol und der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis und die Reaktionsbedingungen	63
4.3.1.	Abhängigkeit der Produktverteilung von der modifizierten Verweilzeit W/F	78
4.3.2.	Beeinflussung der Produktverteilung durch den Umsatz	81
4.3.3.	Beeinflussung der Produktverteilung durch den Methanolanfangspartialdruck	86
4.3.4.	Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung	91

Seite

4.3.5.	Abhängigkeit der Produktverteilung vom Si/Al-Verhältnis	97
4.3.6.	Reaktionsverlauf bei Einsatz von Dimethylether	101
5.	Diskussion der Ergebnisse	105
5.1.	Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse	105
5.2.	Desaktivierungs- und Regenerierungsverhalten der Katalysatoren	106
5.3.	Beeinflussung der Katalysatoraktivität und -selektivität durch das Si/Al-Verhältnis	108
5.4.	Abhängigkeit der Methanolumsetzungsgeschwindigkeit vom Methanolanfangspartialdruck und der Reaktionstemperatur	110
5.4.1.	Beeinflussung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol durch Stofftransporthemmung	111
5.5.	Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen	119
5.6.	Schlußfolgerungen zur Umwandlung von Methanol oder Dimethylether in kurzkettige Olefine	129
	Literaturverzeichnis	130
	Anhang	134

1. Einleitung

Um 1970 wurde von der Mobil Oil Corporation ein neues Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas über Methanol publiziert. Methanol, das nach bewährter Technologie mit hoher Selektivität aus Synthesegas hergestellt wird, reagiert an dem von der Mobil Oil entwickelten Zeolithkatalysator vom Typ ZSM 5 /1/. Es wurden Produkte im Bereich der C_1 - C_{10} - Kohlenwasserstoffe mit hohem Aromatenanteil erhalten.

In der Weiterentwicklung des Mobil Oil-Verfahrens werden gegenwärtig zwei Zielrichtungen verfolgt. Zum einen wird eine möglichst hohe Ausbeute an Aromaten angestrebt, zum anderen eine hohe Ausbeute an kurzkettigen Olefinen. Da letztere Zwischenprodukte bei der Methanol-Umsetzung sind, sollte das zweite Ziel erreichbar sein, wenn man durch geeignete Wahl von Katalysatoren und Bedingungen die Reaktion auf der Stufe der kurzkettigen Olefine abfangen kann. Dies kann durch Modifikation der eingesetzten Kontakte, durch Verringerung der Konzentration der aktiven Katalysatorkomponente und der Konzentration der Reaktanden sowie durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen geschehen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis der Zeolithe vom Typ ZSM 5 und durch die Reaktionsbedingungen.

Im folgenden wird zunächst der Kenntnisstand zur Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen untersucht und daraus die Problemstellung der Arbeit sowie die daraus resultierende Untersuchungsmethodik abgeleitet. Dann wird die Apparatur und die Durchführung der Experimente beschrieben. Schließlich werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

1.1. Gegenwärtiger Kenntnisstand zur Umsetzung von Methanol an Zeolithen

In diesem Kapitel wird der augenblickliche Stand der Literatur zur Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an Zeolithen wiedergegeben. Dazu wird zunächst eine kurze Zusammenstellung der chemischen Zusammensetzung, der Kristallstruktur und der Natur der sauren Zentren des Zeolithen ZSM 5 sowie der Diffusion von Kohlenwasserstoffverbindungen in diesem Katalysatortyp gegeben. Im Anschluß daran werden die aus der Literatur bekannten Einflüsse der Reaktionsbedingungen und des Si/Al-Verhältnisses auf die Aktivität und Selektivität des Kontakts behandelt. Weiterhin werden die für die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an Zeolithen diskutierten Reaktionsmechanismen vorgestellt. Zum Abschluß des Kapitels werden die bislang veröffentlichten reaktionskinetischen Beschreibungen für die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen besprochen.

1.1.1. Zeolithe vom Typ ZSM 5

1.1.1.1. Chemische Zusammensetzung

Aluminosilikate sind starre, dreidimensionale Netzwerke aus SiO_4- und AlO_4-Gruppen, in denen die Tetraeder durch gemeinsame O-Atome verbunden sind. Das Verhältnis der Summe der Si- und Al-Atome zu den O-Atomen im Kristallgitter beträgt 1 : 2. Die Elektrovalenz der AlO_4^--Tetraeder wird durch den Einschluß eines Kations in den Kristall erreicht. Im allgemeinen übernimmt bei der Synthese von Zeolithen das Na^+-Ion diese Aufgabe, jedoch werden neben anderen Kationen auch Tetraalkylammoniumkationen verwendet, die zum einen den Aufbau bestimmter Kristallstrukturen ermöglichen und die sich zum anderen

auch nach der Synthese besonders gut austauschen lassen.

1.1.1.2. Kristallstruktur

Durch die räumliche Anordnung der SiO_4- und AlO_4^--Tetraeder entsteht die Kristallstruktur des ZSM5, der der Gruppe der Pentasile zugeordnet wird und der in einem idealisierten orthorhombischen Gitter mit der Raumgruppe Pnma kristallisiert /2/. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen a = 2.01 nm, b = 1.99 nm und c = 1.34 nm. In der Na-Form, das ist der Typ ZSM 5, bei dem Na^+-Ionen die Elektrovalenz der AlO_4^--Tetraeder ausgleichen, hat eine Elementarzelle die chemische Zusammensetzung $Na_nAl_nSi_{(96-n)}O_{192}$ 16 H_2O. Die Anzahl der Al-Atome in der Elementarzelle muß kleiner als 27 sein, typisch sind drei Atome pro Elementarzelle.
Die Zugänglichkeit der intrakristallinen aktiven Zentren wird deutlich, wenn man das Kanalsystem betrachtet, das in Abbildung 1 dargestellt ist. Es besteht aus zwei sich kreuzenden Kanaltypen: einem gerade ausgerichteten Typ mit elliptischem Querschnitt mit den Dimensionen 0.51 nm x 0.58 nm parallel zur b-Achse der orthorhombischen Elementarzelle und einem zickzackförmig gewundenen Typ entlang der a-Achse mit beinahe kreisförmigem Querschnitt von ca.0.54 nm x 0.56 nm /3,4/.

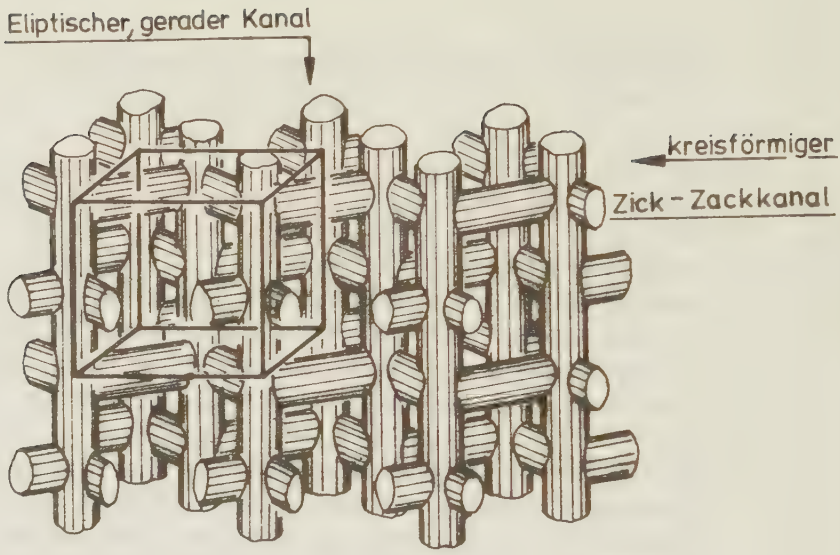


Abb. 1: Kanalsystem der Zeolithe vom Typ ZSM 5 /3/

Dieser Durchmesser liegt in der Größenordnung der aus der kinetischen Gastheorie bestimmten Durchmesser von Isoparaffinen (0.53 nm) bis zu den BTX-Aromaten (0.57 nm) /3/. Dies hat zur Folge, daß größere Moleküle als diese keinen unbehinderten Zutritt mehr zu den im Kristallinneren gelegenen aktiven Zentren haben und auch das Kanalsystem nur schwer wieder verlassen können. Außerdem wird die Bildung von Spezies behindert, die selbst oder auch deren Vorstufen größer sind als die Kanäle bzw. die Kreuzungen der Kanäle, deren bestimmende Dimension etwa 0,9 nm beträgt. Dieses führt im Falle der Umsetzung von MeOH zu Kohlenwasserstoffen zu der bereits beschriebenen Produktselektivität mit einer Obergrenze bei 10 C-Atomen /5,6/ und zur Verhinderung von Verkokung des intrakristallinen Kanalsystems /7,8/, da die Bildung der polycyclisch aromatischen Vorstufen des Kohlenstoffs unterdrückt wird /9,10/. Daraus folgt, daß - im Gegensatz zu Zeolithen mit größerem Kanalsystem (z.B. Zeolith Y,

1.3 nm Kanaldurchmesser) - Zeolithe vom Typ ZSM 5 nur an der äußeren Oberfläche durch Blockierung der aktiven Zentren (Verkokung) desaktivieren können und daß sie auch vergleichsweise leicht wieder durch Abbrennen zu regenerieren sind.

Die unterschiedlichen Dimensionen des Kanalsystems bedingen ein weiteres Phänomen, das von Derouane et al. /3,11-13/ beschrieben wurde. Bei der Umsetzung wird MeOH dehydratisiert, wobei sich Moleküle mit einem größeren Durchmesser bilden. Diese diffundieren zur äußeren Oberfläche des Zeolithkristalls unter Benutzung des etwas größer dimensionierten geraden Kanalsystems. Die 'kleinen' Edukte und Zwischenprodukte gelangen dagegen durch die kleineren gewundenen Kanäle zu den aktiven Zentren, so daß die Abreaktion nicht durch Gegendiffusion inhibiert werden kann.

1.1.2. Herstellung des Zeolithtyps ZSM 5

Der Zeolith ZSM 5 kristallisiert im System (Tetrapropylammonium)$_2$O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 aus. Synthetisiert wird er in der Na-Form, d.h. in der Form, in der die Elektrovalenz des AlO_4^--Tetraeder durch ein Na^+-Ion ausgeglichen wird (Na-ZSM 5). Das erste Synthesepatent hierauf erhielten Argauer und Landolt /1/. Der Einfluß der Zusammensetzung des Synthesegemischs auf die Kristallisation und die metastabilen Phasenübergänge wurde von Erdem und Sand /4/ untersucht.

Der nach diesen Vorschriften synthetisierte Na-ZSM 5 ist jedoch nicht bzw. nur kurzzeitig für die MeOH-Umsetzung zu Kohlenwasserstoffen aktiv, er muß deshalb in die saure Form überführt werden. Hierzu bieten sich zwei Methoden an, einerseits der Austausch des Na^+-Ions

durch wässrige Mineralsäuren (HCl, HF, HNO_3), andererseits der Austausch von Na^+ gegen NH_4^+ und nachfolgende Zersetzung des Ammoniumions durch Kalzinieren. Hierzu wurden Untersuchungen von Rajadhyaksha und Anderson /14/ sowie Auroux et al. /17/ durchgeführt. Sie stellten fest, daß der Austausch von Na^+ gegen H^+ mittels Mineralsäuren bei Raumtemperatur zu einem Katalysator führt, der weniger Na^+-Ionen enthält, als der Austausch über die NH_4^+-Zwischenstufe ergibt. Wird der Austausch jeweils mit 0.6 n Mineralsäuren bei Raumtemperatur durchgeführt, so beobachten die Autoren keinen Verlust an Al /14/, wohingegen Derouane et al. /15/ unter strengeren Bedingungen (80°C/HCl, die Autoren machen keine Angaben über die Konzentration der Salzsäure) einen deutlichen Aluminiumverlust aus den Zeolithen fanden. Mit verschiedenen Mineralsäuren ausgetauschter Zeolith wies bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen gleiche Aktivität auf, also wird die katalytische Aktivität nicht durch die Säureanionen beeinflußt.

Die im Vergleich mit Katalysatoren, die mit Ammoniumkationen ausgetauscht wurden, größere Aktivität der mit Mineralsäuren ausgetauschten Kontakte führen sie auf die größere Zahl stark saurer Zentren in diesen Katalysatoren zurück.

1.1.3. Charakterisierung der sauren Zentren

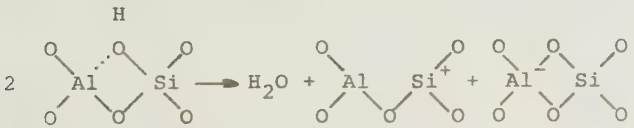
Die Eigenschaften der sauren Zentren wurden von Vedrine et al. /16/, Auroux et al. /17/, Topsoe et al. /18/ und Anderson et al. /19,20/ untersucht. Dazu wurden IR-Spektroskopie /16-18/, temperaturprogrammierte Desorption (TPD) /18-20/, Mikrocalorimetrie /16,17/ und ESR-Methoden /16/ verwandt. Gefunden wurden zwei Typen saurer Zentren, deren Eigenschaften in der Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Für die Umsetzung aktiv sind die stark sauren Brönsted Zentren (Typ γ) /18-20/, die vorwiegend an den im Inneren des Katalysators gelegenen Kanalkreuzungen lokalisiert sind /17,18/. Sie sind deshalb wesentlich schwerer durch Verkokung zu desaktivieren als die an der äußeren Oberfläche gelegenen schwächer sauren Zentren der Typen α und β. Allerdings sind sie nach der Dehydratisierung, die nach Topsoe /18/ oberhalb 350 K, nach Vedrine et al. /16/ oberhalb 673 K beginnt, bei Raumtemperatur auch nicht mehr leicht zu regenerieren, d.h. zu rehydratisieren, was möglicherweise auf die Hydrophobie des ZSM 5 zurückgeführt werden kann /18/. Aktiv für die Umsetzung sind jedoch die Brönsted-sauren Zentren /19,20/.

Tab. 1: Charakterisierung der sauren Zentren der Zeolithe vom Typ ZSM 5 /16-20/

Zustand des NH_3(ads)	$T_{r_{Max}}$ (Des. NH_3) (K)	E_A(Des. NH_3) (kJ/mol)	OH (cm^{-1})
α	333 - 373	84.6	3720 bis 3740
β	423 - 473	96.7	
γ	693 - 773	162.3	3600

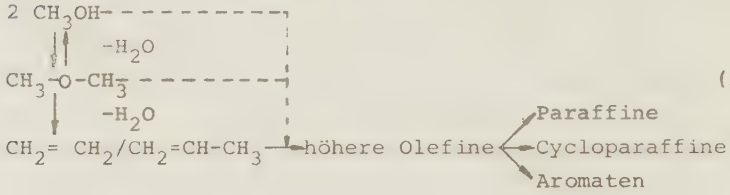
Die Bildung von Lewis Zentren durch Dehydratisierung von Brönsted-sauren Zentren wird durch folgendes Schema beschrieben /18/:



(1)

1.2. Mechanismus der Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Methanol an Zeolithen vom Typ ZSM 5

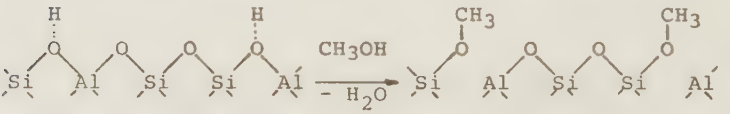
Die Abfolge der Reaktionen bei der Umsetzung von MeOH zu Kohlenwasserstoffen ist von mehreren Autoren beschrieben worden /5,15,19,21-23/. Das Ergebnis dieser Untersuchungen kann in folgendem Reaktionsschema zusammengefaßt werden /5,22,24,25/:



(2)

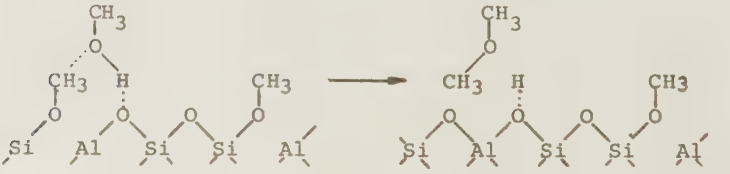
1.2.1. Etherbildung

Zunächst dehydratisiert das Methanol (MeOH) an sauren Zentren zu Dimethylether (DME). Diese Reaktion wurde von Salvador und Kladnig /26/ am Zeolith HY untersucht. Sie veröffentlichten folgendes Reaktionsschema:



(3)

Die gemäß Gleichung (3) methoxylierte Oberfläche reagiert nach Gleichung (4) mit nicht adsorbiertem Methanol:

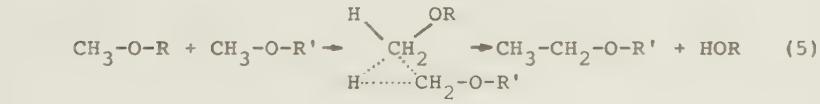


(4)

Die Bruttoreaktion verläuft sehr schnell, so daß sie vermutlich nur in den äußeren Randzonen der Zeolithkristalle stattfindet /13/.

1.2.2. Bildung primärer Olefine

Der nächste Reaktionsschritt ist die Bildung der C_2 - C_3 - Olefine durch Dehydratisierung von DME, der Mechanismus dieses Reaktionsschrittes ist sehr umstritten. Bislang gibt es keine Untersuchungen, in denen versucht wurde, Zwischenprodukte auf diesem Weg nachzuweisen. Erste Spekulationen wurden schon von Chang und Silvestri /5/ publiziert, sie vermuteten einen über carbenartige Zwischenstufen verlaufenden Reaktionsmechanismus:

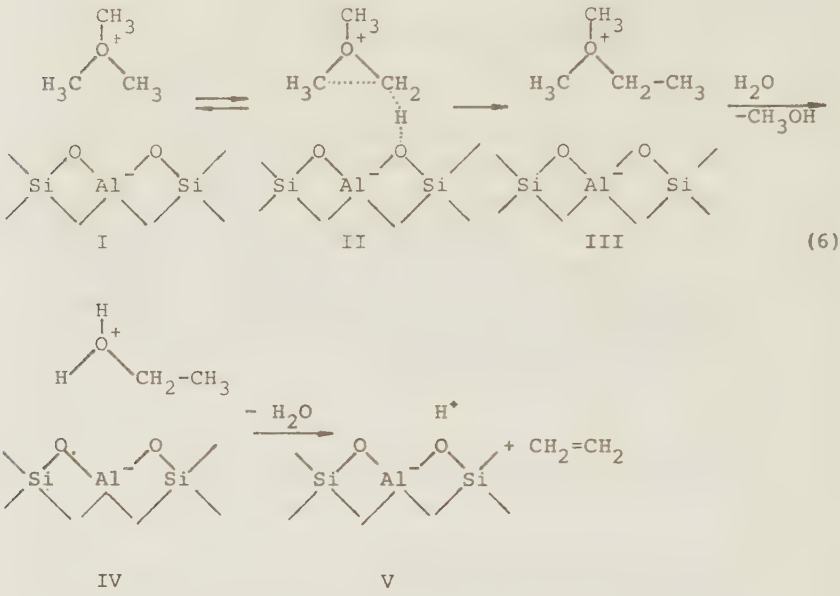


Diese Überlegungen gehen auf Venuto und Landis /27,28/, Swabb und Gates /29/ und Salvador und Kladnig /26/ zurück. Der Ether CH_3-CH_2-O-R' bildet durch Abspaltung von HO-R' Ethylen.

Eine große Anzahl von Mechanismen für Kohlenwasserstoffreaktionen, die durch Zeolithe katalysiert werden, schlagen Carbeniumionen als Zwischenstufen vor (z.B. Alkoholdehydratisierung, Isomerisierung, Oligomerisierung und Cyclisierung). Daher ist zu vermuten, daß auch die Dehydratisierung des Dimethylethers nach einem ionenkatalysierten Mechanismus abläuft /15/. Dieser Vermutung tragen die nun folgenden Vorschläge Rechnung.

Van den Berg et al. /25/ schlagen einen Reaktionsmechanismus mit Trialkyloxoniumionen als Zwischenstufen vor,

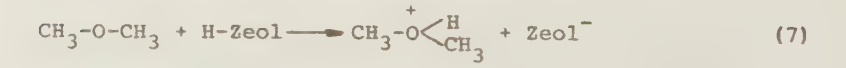
die durch eine nach einem Eley-Rideal-Mechanismus verlaufende Reaktion zwischen adsorbiertem und nicht adsorbiertem Dimethylether mit nachfolgender Methanolabspaltung gebildet werden:



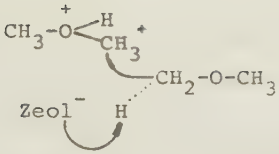
(6)

Die Zwischenstufe II wird durch die aktiven Zentren des Zeolithen so polarisiert, daß eine intramolekulare Methylgruppenverschiebung stattfindet, die zur Zwischenstufe III führt.
Wird an Zwischenstufe (III) statt H_2O DME addiert, so kann nach diesem Mechanismus auch Propen gebildet werden.

Einen ähnlichen Mechanismus haben auch Käding und Butter /22/ vorgeschlagen, wobei sie eine der Zwischenstufe (III) analoge Verbindung erreichen:

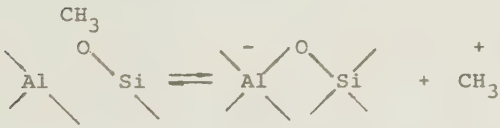


(7)

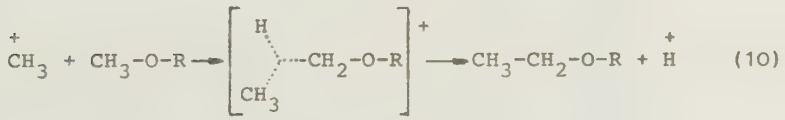


$$\longrightarrow CH_3OH + CH_3-CH_2-O-CH_3 + H\text{-Zeol} \quad (8)$$

Ein weiterer Mechanismus wird schließlich auch noch von Ono und Mori /30/, Dejaifve et al. /31/ und von Kagi /32/ diskutiert; diese Arbeiten gründen sich auf Untersuchungen von Olah et al. /33,34/. Olah hatte Methan in SbF_5 - FSO_3H polymerisiert /33/ und Alkane in CH_3F - SbF_5 alkyliert /34/, wobei er als Zwischenstufe ein "pentakoordiniertes" Kohlenstoffkation mit einer 'Drei Zentren Zwei Elektronen' Bindung, ähnlich der in B_2H_6, vorschlug. Analog postulieren Ono und Mori /30/, Dejaifve et al. /31/ und Kagi /32/ eine solche Zwischenstufe für die Bildung der primären Olefine:



(9)

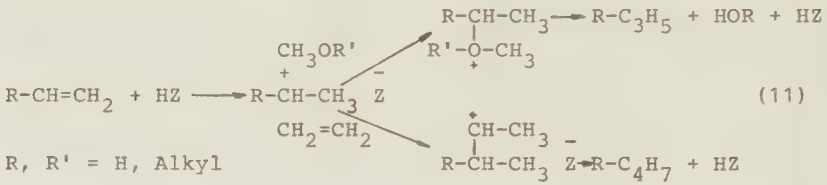


(10)

Auch diese Autoren erhalten so eine Zwischenstufe analog zu Zwischenstufe (III) im Mechanismus von van den Berg et al. /25/. Zu bemerken ist zu diesem Mechanismus noch, daß er auch die Methanbildung erklärt, was die anderen bislang erläuterten Mechanismen nicht leisten. Wird nämlich von der "pentakoordinierten" Zwischenstufe statt H^+ der $(CH_2-O-R)^+$-Rest abgespalten, so erhält man Methan /31/.

1.2.3. Weiterreaktion der primären Olefine

Schon die erste Veröffentlichung von Derouane et al. /15/ zeigte die Mechanismen für die Weiterreaktion der primär gebildeten Olefine auf. Diese sind in folgendem Schema zusammengefaßt:



(11)

Kinetische Untersuchungen, auf die später noch eingegangen wird, haben zu der Hypothese geführt, daß die Reaktion der sauerstoffhaltigen Zwischenstufen mit Olefinen wesentlich schneller verläuft als die Bildung der primären Olefine. Dies führt zu einer kinetischen Beschreibung der Reaktion mittels eines autokatalytischen Modells.

Untersuchungen von Anderson et al. /19/, bei denen die Reaktivitäten der C_2 bis C_4-Olefine am H-ZSM 5 untersucht wurden, führten zu der Annahme, daß C_3 bis C_4-olefinische adsorbierte Spezies die primär gebildeten Zwischenstufen bei der Reaktion sauerstoffhaltiger Edukte zu Olefinen sein müßten, weil sich Ethylen am Kontakt wesentlich schlechter umsetzen ließ als die längerkettigen Olefine. Anderson et al. /19/ gaben das folgende Reaktionsschema an:

(12)

Andererseits fanden Kaeding und Butter /22/ bei geeigneten Bedingungen Ethylen als einzigen gebildeten Kohlenwasserstoff. Derouane et al. /35/ konnten die Oberfläche von dehydratisierten H-ZSM 5-Proben mit Ethylen alkylieren und das Olefin oligomerisieren. Diese Ergebnisse sprechen gegen den obigen Vorschlag.

1.2.4. Bildung der Endprodukte

Die Olefine können nach den im vorherigen Abschnitt besprochenen Mechanismen weiter oligomerisieren, wobei sich bevorzugt verzweigte Produkte bilden, weil die dabei als Zwischenstufen durchlaufenen sekundären bzw. tertiären Carbeniumionen stabiler sind als die zur Bildung von n-Kohlenwasserstoffen zu durchlaufenden primären Carbeniumionen. Dabei darf das Molekül jedoch nicht zu stark verzweigen, weil dann wegen der Größe des Moleküls seine Beweglichkeit im Kanalsystem eingeschränkt wird. Weiterhin können durch säurekatalysierte Mechanismen Ringschlüsse erreicht werden; aus den so gebildeten isocyclischen Kohlenwasserstoffen bilden sich dann schließlich nach Umlagerungen und Dehydrierung aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Aromaten können wieder durch MeOH oder DME elektrophil alkyliert werden, wie die Arbeiten von Anderson et al. /20/ und Chang et al. /38/ bewiesen haben. Die bei der Aromatisierung freiwerdenden Hydridspezies können adsorbierte olefinische Spezies hydrieren, wodurch dann endlich Paraffine entstehen.

1.3. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung

In diesem Kapitel wird der Einfluß der Reaktionstemperatur, des Methanoldrucks und der chemischen Zusammensetzung des Katalysators auf die Produktverteilung besprochen.

1.3.1. Reaktionstemperatur

Der Einfluß der Reaktionstemperatur wurde von Ono et al. /23/ und von Chang et al. /35/ in einem Festbettreaktor und von Liederman et al. /36/ in einem Wirbelschichtreaktor untersucht. Ono et al. /23/ veränderten bei konstanter modifizierter Verweilzeit $W/F = 25.6\ g_K\ h/mol_{MeOH}$ die Reaktionstemperatur. Dabei wird Methanol bis zu einer Reaktionstemperatur von 280°C nur zu Dimethylether umgesetzt, wobei der Umsatz zu Kohlenwasserstoffen vernachlässigbar klein bleibt. Temperaturerhöhung von 280°C auf 300°C führt zu fast vollständigem Umsatz des Methanols zu Kohlenwasserstoffen; im Ausgangsgas des Reaktors wird kaum noch Dimethylether gefunden. Wie Liederman et al. /37/ zeigen, soll sich zwischen MeOH und DME das thermodynamische Gleichgewicht schnell einstellen. Bei der weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf 480°C stellten Ono et al. /23/ Veränderungen in der Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe fest. Die Ausbeute der C_1 - C_4-Kohlenwasserstoffe nimmt mit steigender Reaktionstemperatur zu, was bis auf Ethylen und die i-C_4-Kohlenwasserstoffe auch für die Komponenten im einzelnen gilt. Die Ethylenausbeute durchläuft mit steigender Reaktionstemperatur ein Minimum bei etwa 380°C bis 430°C, die Ausbeuten der i-C_4- und i-C_5-Kohlenwasserstoffe sowie der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe nehmen oberhalb 430°C ab. Die Aromatenausbeute steigt im Bereich von 280°C bis 330°C stark an und bleibt bei höheren Reaktionstemperaturen konstant. Aber auch hier zeigt sich mit steigender Reaktionstemperatur eine Abnahme der Ausbeuten der drei- und vierfach substituierten Aromaten zugunsten von Toluol und den Xylolen.

Chang et al. /36/ untersuchten die Methanolumsetzungen in einem Temperaturbereich von 316°C bis 538°C bei $W/F = 40\ g_K\ h/mol_{MeOH}$ und einem Methanoldruck von 1 bar und bestätigten, soweit das aus den publizierten Daten

ersichtlich ist, die Ergebnisse von Ono et al. /23/.

Liederman et al. /36/ haben im Temperaturbereich von 316°C bis 399°C bei einer modifizierten Verweilzeit W/F = 16 g_K h/mol MeOH und einem Druck von 2.7 bar die Änderung der Ausbeuten mit der Desaktivierung der Kontakte gemessen. Es werden hier die Ergebnisse verglichen, die bei jeweils 20 umgesetzten Massenteilen Methanol pro Massenteil Katalysator erhalten wurden. Die Ethylen- und die Durolausbeuten (Durol = 1,2,4,5 - Tetramethylbenzol) nehmen mit steigender Reaktionstemperatur ab, wohingegen die Ausbeuten an Propen, den Butenen und i-Butan zunehmen. Die Ausbeuten von Aromaten, den C_{4+}-Kohlenwasserstoffen und den C_1 - C_4-n-Alkanen sind durch die Temperaturerhöhung nicht verändert worden.

1.3.2. Methanoldruck

Chang et al. /36,38/ sowie Liederman et al. /37/ untersuchten in einem Festbett- bzw. Wirbelschichtreaktor den Einfluß des Methanoldrucks auf die Produktverteilung bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen. Chang et al. /36/ arbeiteten bei 371°C, fast vollständigem Umsatz an sauerstoffhaltigen Edukten und einer modifizierten Verweilzeit W/F = 21.4 g_K h/mol_{MeOH}. Ihre Meßergebnisse weisen eine so starke Streuung auf, daß keine Aussage über den Einfluß des Methanoldrucks auf die Produktverteilung daraus abgeleitet werden kann. Allerdings wird mit steigendem Methanoldruck eine Zunahme der Selektivität der höhermethylsubstituierten Aromaten gefunden.

Chang et al. /38/ haben den Einfluß der modifizierten Verweilzeit W/F bei 370°C und Methanoleingangsdrucken von 0.04 bar, 1 bar und 50 bar im Bereich W/F = 0.7 - 71 g_K h/mol_{MeOH} untersucht. Sie finden bei 0.04 bar die C_2 - C_5-Olefine als Hauptprodukte und sehr wenig

Paraffine und Aromaten. Die Ausbeutekurven der Produkte erreichen bei etwa W/F = 10 g_K h/mol_{MeOH} ein konstantes Niveau, ein Abfall der Ausbeuten an kurzkettigen Olefinen mit steigender modifizierter Verweilzeit, wie er für ein Zwischenprodukt zu erwarten ist, wurde nicht beobachtet. Mit der Erhöhung des MeOH-Drucks wird beobachtet, daß die Ausbeute der C_2 - C_5-Olefine mit steigender modifizierter Verweilzeit das erwartete Maximum durchläuft, das sich mit steigendem MeOH-Druck zu kürzeren modifizierten Verweilzeiten verschiebt und dessen Betrag dabei kleiner wird. Dafür werden größere Ausbeuten an Paraffinen und Aromaten gefunden. Die Autoren /38/ konnten zeigen, daß wesentliche Anteile der mehrfach methylsubstituierten Aromaten durch Methylierung mit MeOH oder DME gebildet werden. Sie führen deshalb die höheren Aromatenausbeuten darauf zurück, daß sich bei höherem MeOH-Druck mehr MeOH und DME mit bereits gebildeten Aromaten umsetzen kann. Die höhere Paraffinausbeute wird darauf zurückgeführt, daß bei der Aromatenbildung Hydridspezies frei werden, die Olefine zu Paraffinen hydrieren können.

Liederman et al. /37/ haben Untersuchungen in einem Wirbelschichtreaktor bei 371°C und 1 bar bzw. 2.7 bar durchgeführt. Dabei beträgt die modifizierte Verweilzeit bei 2.7 bar W/F = 16 g_K h/mol_{MeOH} und bei 1 bar W/F = 32 g_K h/mol_{MeOH}. Verglichen werden, wie schon in Kapitel 1.3.1.,jeweils die Ausbeuten, die erzielt wurden, nachdem etwa 20 Massenteile Methanol pro Massenteil Katalysator umgesetzt waren. Dabei zeigen sich keine Einflüsse auf die Produktverteilung der C_{3-}-, C_{4+}- und C_{5+}-Kohlenwasserstoffe, das sind die Kohlenwasserstoffe, die maximal 3 bzw. minimal 4 oder 5 Kohlenstoffatome haben, auch wird kein Einfluß auf die Aromatenausbeute beobachtet. Allerdings ändert sich hier die Ausbeute einzelner Spezies innerhalb der o.g. Gruppen. So wird für i-Butan und die Butene bei Drucksteigerung eine deutliche Verminderung der Ausbeuten beobachtet, während die Ausbeuten an Durol und Ethylen stark ansteigen.

1.3.3. Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Katalysators

Über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Kontakts auf die Produktverteilung der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen ist in der wissenschaftlichen Literatur bislang wenig bekannt. Chemische Zusammensetzung meint dabei letztlich die Konzentration aktiver Zentren im Katalysator, die ja - wie in Kapitel 2.1.3. erläutert - von der Konzentration des Al bestimmt wird. An dieser Stelle muß auf Patentschriften von Chang et al. /39/ und Butter et al. /40/ zurückgegriffen werden. Butter et al. /40/ stellen mit abnehmender Konzentration an Al_2O_3 im Kristallgitter eine Zunahme der C_{5+}-Kohlenwasserstoffausbeuten und eine Abnahme der Aromatenfraktion fest.

Chang et al. /39/ beobachten mit fallender Konzentration an Al_2O_3 im Kristallgitter eine Zunahme der Ausbeuten an kurzkettigen Olefinen auf Kosten von Aromaten und Paraffinen.

1.4. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Methanolumsetzung von den Konzentrationen der Edukte und Produkte wurde zuerst von Voltz und Wise /41/ untersucht. Dabei wurde das folgende kinetische Modell vorgegeben:

$$2\ CH_3OH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O \qquad (13)$$

$$CH_3OH \xrightarrow{k_3} -(CH_2)- + H_2O \qquad (14)$$

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 \xrightarrow{k_4} 2\ -(CH_2)- + H_2O \qquad (15)$$

Die Gleichung (13) beschreibt die Gleichgewichtseinstellung zwischen Methanol und Dimethylether (vgl. Kap. 1.2.1.). Die Gleichungen (14) und (15) stellen die irreversible Abreaktion von Methanol und Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen dar. Die Autoren machen jedoch keine quantitativen Angaben über den Betrag der Konstanten k_1 bis k_4.

Untersuchungen von Chen und Reagan /21/, Chang et al. /38/ und Ono et al. /23,30/ gaben deutliche Hinweise auf einen autokatalytischen Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus MeOH oder DME an Zeolithen. Das folgende Modell wurde von Chen und Reagan /21/ aufgestellt:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad (16)$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} C \quad \text{autokatalytischer Schritt} \qquad (17)$$

$$B \xrightarrow{k_3} C \qquad (18)$$

A : sauerstoffhaltige Spezies; B : Olefine;
C : Endprodukte

Unter der Annahme, daß bei niedrigem Umsatz die Bildung von Endprodukten vernachlässigbar ist, konnten sie das Modell anpassen. Dann verlief Reaktion (17) etwa 50 mal schneller als die Bildung der primären Olefine nach Gleichung (16).

Analoge kinetische Modelle wurden auch von Chang /42/, Anthony /43/ und Ono und Mori /30/ formuliert, auch bei deren Modellanpassungen war der autokatalytische Reaktionsschritt stets deutlich schneller als die Bildung primärer Olefine. Ono und Mori /30/ geben folgende Daten für ihr untenstehendes Modell an:

$$A + A \xrightarrow{k_1} B \qquad (19)$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} B \qquad (20)$$

A: sauerstoffhaltige Spezies; B: Olefine

T(K)	k_2/k_1	Konstante	E_A(kJ/mol)
492	1430	k_1	$1.6\ 10^2$
512	910	k_2	$1.1\ 10^2$

1.5. Zusammenfassung des derzeitigen Kenntnisstandes

Im folgenden Abschnitt soll der bislang dargestellte Kenntnisstand stichwortartig zusammengefaßt und dazu Stellung genommen werden.

Zeolithe vom Typ ZSM 5 kristallisieren aus dem System (Tetrapropylammonium)$_2$O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 als Alumino-silikate mit einer orthorhombischen Elementarzelle aus. Aktiviert werden können sie durch Austausch des Na^+-Ions mit Mineralsäuren, wobei die Anionen der Säuren keinen Einfluß auf die Aktivität der ausgetauschten Zeolithe haben, oder durch Austauschen des Na^+-Ions durch Ammoniumkationen sowie deren nachfolgende thermische Zersetzung. Diese unterschiedlichen Austauschmethoden führen zu Katalysatoren mit unterschiedlichem Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten.

Der Reaktionsweg von Methanol zu den Kohlenwasserstoffen verläuft über die sauer katalysierte Dehydratisierung von Methanol zu Dimethylether, wobei sich zwischen Methanol und Dimethylether schnell das thermodynamische Gleichgewicht einstellen soll. Methanol und/oder Dimethyl-

ether dehydratisieren dann weiter zu kurzkettigen Olefinen; für diesen Schritt werden carbenartige Zwischenstufen, Trialkyloxoniumionen und 'pentakoordinierte' Kohlenstoffkationen mit einer 'Drei Zentren Zwei Elektronen' Bindung als Übergangskomplexe vorgeschlagen. Die Olefine können mit Methanol und/oder Dimethylether sowie mit anderen gebildeten Olefinen weiterreagieren, die Oligomerisierungs-, Cyclisierungs- und Aromatisierungsreaktionen sind ebenfalls sauer katalysiert.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt eine Änderung der Produktverteilung, die den Reaktionsverlauf widerspiegelt (vgl. Kap. 2.2.). Bei niedriger Reaktionstemperatur wird zunächst nur DME gebildet, erst bei hinreichend hohen Reaktionstemperaturen findet man auch Kohlenwasserstoffe. Deren Produktverteilung ändert sich mit steigender Reaktionstemperatur. Bei höherer Reaktionstemperatur werden mehr kurzkettige Olefine, dafür jedoch weniger i-Paraffine gefunden, auch nimmt der Anteil der höhermethylsubstituierten Aromaten ab.

Die Erhöhung des Methanoldrucks führt offenbar zu einer Erhöhung des Anteils an höhermethylsubstituierten Aromaten. Dies geht mit einer Erhöhung der Paraffinausbeuten und einer Abnahme der Ausbeuten der kurzkettigen Olefine einher. Diese Feststellung steht mit den vorgestellten Reaktionswegen in Einklang, sie deutet allerdings darauf hin, daß der Aufbau längerkettiger Kohlenwasserstoffe zu einem wesentlichen Teil durch Einbau von Methanol und/oder Dimethylether und weniger durch Oligomerisierung von gebildeten kurzkettigen Olefinen erfolgt.

Von der Beeinflussung der Produktverteilung der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen durch das Si/Al-Verhältnis ist wenig bekannt, man kann jedoch ver-

muten, daß mit fallender Konzentration aktiver Zentren bei sonst gleichen Bedingungen Zwischenprodukte wie die kurzkettigen Olefine mit höherer Ausbeute gefunden werden sollten, da die aktiven Zentren für die Weiterreaktion eher belegt werden sollten. Bekannt ist offenbar hauptsächlich, daß die Aromatenausbeuten mit steigendem Si/Al-Verhältnis abnehmen.

2. Problemstellung und Untersuchungsmethodik

Die Problemstellung der Arbeit ergibt sich aus dem referierten Kenntnisstand. Da wenig über die Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis bekannt ist, bilden Untersuchungen zu diesem Thema den Kern der Dissertation. Zusätzlich wurde auch der Eingangsdruck von Methanol sowie die Reaktionstemperatur verändert, um zusätzliche Erkenntnisse über den Einfluß dieser Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung zu erhalten. Als drittes Ziel war zu klären, an welchen Reaktionen Methanol und an welchen Dimethylether teilnimmt, dazu wurde Dimethylether als Edukt statt Methanol eingesetzt.

Um die obigen Ziele zu erreichen, mußte zunächst aktiver Katalysator gewonnen werden, der anschließend charakterisiert wurde. Wichtig sind die Größe und Struktur der Elementarzelle, um die Kontakte als ZSM 5-Zeolith zu identifizieren, die Größe der Kristallite und die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren, um das Si/Al-Verhältnis, den Austauschgrad und die Konzentration saurer Zentren zu berechnen.

In einem integral betriebenen Mikrorohrreaktor wurden Methanol und Dimethylether an den pulvrigen Zeolithen zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Es wurden Meßreihen

auf jeweils drei verschiedenen Niveaus der chemischen Zusammensetzung des Kontakts, des Eduktendrucks und der Reaktionstemperatur durchgeführt, bei denen jeweils die modifizierte Verweilzeit W/F geändert wurde.

In Vorversuchen wurde die Reproduzierbarkeit der Messungen und ihrer Ergebnisse geprüft. Man muß davon ausgehen, daß der Zeolithkatalysator im Verlauf der Reaktion desaktiviert. Hier sind zwei Mechanismen denkbar, zum einen Desaktivierung durch mechanische Blockierung der sauren Zentren infolge Verkokung, und zum anderen Desaktivierung durch Zerstörung der für die Reaktion aktiven Brönsted-sauren Zentren (vgl. Kap. 1.1.3.). Auch dieser Aspekt wurde in Vorversuchen untersucht.

Für die Experimente wurde der Katalysator im Reaktor vorgelegt. Um den Druckabfall in der Schüttung möglichst klein zu halten, wurde die Schüttung mit Quarz aufgelockert. Es mußte untersucht werden, ob durch die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas, durch dessen Einsatz ursprünglich eine geringere Desaktivierung durch 'Coke'-Bildung erwartet wurde, was jedoch nicht zutraf, andere Produktverteilungen erhalten werden, als wenn z.B. Stickstoff verwendet würde. In einem Blindversuch war zu prüfen, ob sich der Reaktor und das zur Auflockerung der Schüttung verwendete Quarz inert verhalten.

Die eigentlichen Experimente wurden dann so durchgeführt, daß Methanol an drei Katalysatoren mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen im Bereich von 52 - 462 zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wurde. Dabei wurden je drei verschiedene Methanoleingangspartialdrucke und Reaktionstemperaturen eingestellt. Untersuchungsergebnisse gaben Hinweise auf Filmdiffusionshemmung an zwei der untersuchten Kontakte, daher waren an diesen auch Ver-

suche mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten durch die Katalysatorschüttung bei sonst gleichen Bedingungen notwendig.

Die Vorversuche haben ergeben, daß der Kontakt wegen Verkokung desaktiviert. Deshalb wurde er nach jeder Versuchsreihe jeweils etwa 17 h bei 540°C mit Luft abgebrannt. Dies hatte allerdings zur Folge, daß sich die Kontakte auf kein konstantes Aktivitätsniveau einstellen ließen. Deshalb ist es nur möglich, die Beeinflussung der Produktverteilung durch die unterschiedlichen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zu untersuchen, ohne aus den Ergebnissen entscheidende kinetische Informationen ableiten zu können.

Daher war es auch nicht sinnvoll, bei der Untersuchung der Einflüsse der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung die Abhängigkeit der Ausbeuten von der modifizierten Verweilzeit W/F zu untersuchen, da diese ebenfalls von der Aktivität der Kontakte beeinflußt werden. Stattdessen wurde der Einfluß des Umsatzes auf die Produktverteilung untersucht, wobei davon ausgegangen wurde, daß die Katalysatoraktivität die Selektivität der Reaktion nicht beeinflußt, so daß der Umsatz als ein Maß für den Reaktionsfortschritt angesehen werden kann.

Wie schon in Kapitel 1.3.1. erläutert, stellt sich zwischen Methanol und Dimethylether annähernd das thermodynamische Gleichgewicht ein. Deshalb war es sinnvoll, für die Bildung von Kohlenwasserstoffen den Umsatz X_{mod} an Methanol und Dimethylether als Maß für den Reaktionsfortschritt zu verwenden.

Als Maß für die Bildung der Produkte wurde die auf die eingesetzten C-Atome bezogene Ausbeute Θ_i verwendet, weil sie mit geringeren Fehlern behaftet war als die

Selektivität S_i, die auf die umgesetzten C-Atome bezogen wird, deren Bestimmung besonders im Bereich niedriger Umsätze mit sehr großen Fehlern behaftet war.

3. Versuchsapparatur und -durchführung

Wie in Kapitel 2. erläutert, war es Ziel dieser Arbeit, die Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis der Zeolithkatalysatoren und die Reaktionsbedingungen sowie die Änderung der Produktverteilung bei Einsatz von Dimethylether anstelle von Methanol experimentell zu untersuchen. Auf die hierfür notwendigen apparativen und experimentellen Grundlagen und Voraussetzungen wird im folgenden eingegangen.

3.1. Versuchsapparatur

Für die Durchführung der Versuche wurde eine Apparatur verwendet, deren Fließbild in Abbildung 2 dargestellt ist und die sich in die Zuspeisung der Reaktanden, den Reaktor und das Analysensystem gliedert. Diese Bestandteile werden im folgenden beschrieben. Eine Spezifikationsliste der verwendeten Bauteile und eine Aufstellung der eingesetzten Chemikalien befinden sich in Anhang A.1. und A.2.

3.1.1. Zuspeisung der Reaktanden

Aufgabe dieses Teils der Apparatur war die Bereitstellung der für die Durchführung der Experimente notwendigen Gase. Synthetische Luft wurde für das Calcinieren

und das Abbrennen der Kontakte benötigt, Stickstoff als Inert- und Wasserstoff als Trägergas. Nach den referierten Reaktionsmechanismen war nicht damit zu rechnen, daß Wasserstoff an der Umsetzung von Methanol an Zeolithkatalysatoren zu Kohlenwasserstoffen als reaktive Komponente teilnahm. Weiterhin waren die Edukte Methanol und Dimethylether dem Trägergas zuzumischen.

Das Gasversorgungssystem bestand aus vier gleichartig bestückten Kanälen, die aus je einem Druckminderer PC 1 - PC 3, einem Nadel-Ventil V 1 - V 4, einem Kapillarströmungsmesser FI 1 - FI 4 und einem mit Molsieb A gefüllten Absorber zur Gasreinigung aufgebaut waren.
Durch diese vier Kanäle wurden Wasserstoff, Stickstoff und synthetische Luft aus den Gasflaschen in die Versuchsapparatur dosiert, durch den vierten Kanal Dimethylether. Letzteres Gas wurde einer eisgekühlten Druckdose entnommen, der Dampfdruck von Dimethylether war dann so niedrig, daß auf einen Druckminderer verzichtet werden konnte. Der einzustellende Volumenstrom wurde mit den Ventilen V 1 - V 4 eingestellt und an den Kapillarströmungsmessern FI 1 - FI 4 abgelesen.

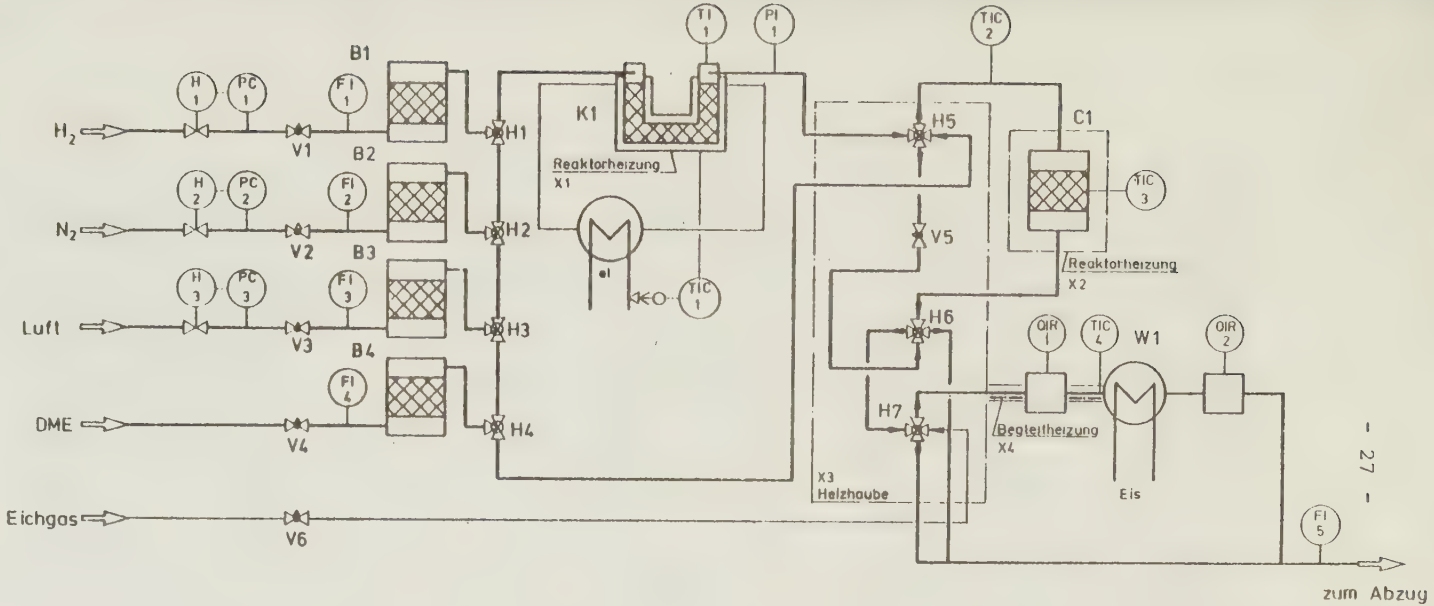
Das Gas gelangte dann zu den aus Glas aufgebauten Dreiwegehähnen H 1 - H 4, die es je nach Hahnstellung gestatten, Gase zu mischen und durch den Befeuchter K 1 oder direkt zum Vierwegehahn H 5 zu leiten.

Während Dimethylether bei Raumtemperatur gasförmig ist, muß Methanol in den Trägergasstrom hineinverdampft werden. Für die Zudosierung von MeOH zum Trägergas bieten sich zwei Verfahren an, die Zudosierung von flüssigem MeOH in die Reaktorvorheizung mit Hilfe einer Pumpe oder die Beladung des Trägergases mit MeOH mit einem Befeuchter, in dem der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck

von MeOH eingestellt wird. Da die Apparatur keinen hohen Druck aushalten sollte und auch der MeOH-Sättigungsdampfdruck günstig liegt, konnte ein Befeuchter K 1 aus Glas gebaut werden. Hierzu wurde ein U-förmig gebogenes Glasrohr mit einem Mantel zum Thermostatisieren verwendet. Der Innenraum von etwa 130 cm^3 war mit Porzellankugeln gefüllt, die durch ein Septum mit einer Kanüle mit Methanol benetzt werden konnten. Die Temperatur des Befeuchters wurde durch von einem Thermostaten kommendes Wasser eingestellt, das den Thermostatisiermantel des Befeuchters K 1 durchströmte. Die Temperatur dieses Wassers wurde mithilfe des Reglers TIC 1 und einer elektrischen Heizung eingestellt. Die Temperatur und der Gesamtdruck des den Befeuchter K 1 verlassenden Gases konnten mit dem Thermoelement TI 1 und dem Manometer PI 1 bestimmt werden.

An den Befeuchter K 1 schloß sich der Vierwegehahn H 5 an, an dessen gegenüberliegenden Anschluß eine von Hahn H 4 kommende Leitung für unbefeuchtetes Gas angeschlossen war. In Stellung A der Hähne H 5 und H 6 gelangte das befeuchtete Gas zunächst über H 5 zum Reaktor C 1 und von dort über H 6 zum Hahn H 7, das nicht befeuchtete Gas gelangte über H 5 zum Nadelventil V 5 und dann über Hahn H 6 in den Abzug. In Stellung B der Hähne H 5 und H 6 war es genau umgekehrt.

In Stellung A der Hähne H 5 und H 6 war so die Möglichkeit gegeben, Methanol zur Bestimmung der Produktverteilung im Ausgangsgas über den Katalysator zu leiten, während in Stellung B beider Hähne die Analyse der Konzentration an Methanol im Eingangsgas des Reaktors bestimmt werden konnte. Dazu wurde mit dem Nadelventil V 5 jener Druckabfall eingestellt, der bei gleichen Bedingungen über die Katalysator-



Hahnstellungen H5, H6, H7

Abb. 2 Fließschema der Versuchsapparatur

schüttung beobachtet wurde. Zusätzlich ließ sich der Reaktor bei dieser Stellung der Hähne H 5 und H 6 mit Luft zum Abbrennen und Calsinieren und mit Stickstoff zum Inertisieren spülen.

Stellte man die Hähne H 5 auf B und H 6 auf Stellung A, so wurde bei entsprechender Stellung der Dreiwegehähne H 1 bis H 4 das aus Wasserstoff und Dimethylether bestehende Gasgemisch durch den Reaktor C 1 zum Hahn H 7 geleitet; in Stellung A von Hahn H 5 und B von H 6 wurde wieder die Zusammensetzung des Eingangsgasgemisches bestimmt.

Der Hahn H 7 leitete in Stellung A die von Reaktor C1 bzw. bei einer Eingangsanalyse von V 5 kommenden Gase zum Analysensystem. In Stellung B ließ sich das Analysensystem mit Eichgas (ca. 10 V% Methan in Argon) eichen, dabei wurden die vom Reaktionssystem kommenden Gase in den Abzug geleitet. Der Volumenstrom des Eichgases wurde mit dem Nadelventil V 6 eingestellt.

Die gesamte Ventilschaltung von H 5 - H 7 und V 6 wurde über den Regler TIC 2 und die elektrische Heizhaube X 3 auf 80°C temperiert.

3.1.2. Verwendete Reaktoren

Im Reaktor wurde der Zeolithkatalysator für die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen vorgelegt. Um die Katalysatoren im Reaktor Calsinieren und Abbrennen zu können, waren Reaktionstemperaturen von 540°C notwendig, in einem Einzelfall wurde bei 590°C gearbeitet. Aufgrund der Auslegung der restlichen Anlagenteile wurde der Reaktor nur mit geringem Überdruck belastet.

Insbesondere wegen der Temperaturbelastung wurde zunächst ein Metallreaktor aus der Stahllegierung 1.4986 verwendet, dessen Konstruktion in Abbildung 3a dargestellt ist. Dieser Reaktor wurde mit Hilfe der Heizwicklung X 2 beheizt. Am unteren Ende des Reaktors sind je eine Bohrung für das Steuerthermoelement des Reglers TIC 3, der die Heizwicklung X 2 ansteuerte, und für das Meßthermoelement für die Reaktortemperatur angebracht. Es wurde davon ausgegangen, daß die Reaktionstemperatur gleich der Temperatur des Reaktorblocks war. Durch Optimierung des Reglers TIC 3 konnten die Regelschwankungen der Reaktionstemperatur unter 0.5°C gehalten werden.

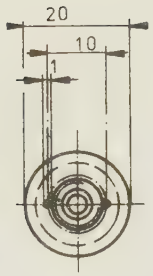
In diesem Reaktor wurden die Versuchsreihen 10 - 19 mit Ausnahme der Versuchsreihe 14 an Katalysator B durchgeführt (siehe Kap. 4.). Diese Meßreihen waren dem zeitlichen Ablauf der Arbeit nach die ersten. Beim Blindversuch im Leerrohr zeigte der Metallreaktor zunächst bei einer Strömungsgeschwindigkeit, die während der Versuche einer modifizierten Verweilzeit $W/F = 60\ h\ g_K/mol_{MeOH}$ entsprach, einen Umsatz von etwa 1% von Methanol zu Methan. Als die ersten Meßreihen an Katalysator A durchgeführt wurden, kam es unerwartet zu einer deutlichen Verstärkung der Wandreaktion dieses Reaktors, so daß alles Methanol noch vor dem Erreichen der Katalysatorschüttung an der Wand abreagierte. Der Grund hierfür konnte weder eindeutig geklärt noch vollständig beseitigt werden. Daher wurde im folgenden ein wegen der Temperaturbelastung aus Quarz aufgebauter Reaktor verwendet; Quarz verhielt sich unter den gewählten Versuchsbedingungen für die ablaufenden Reaktionen inert.

Die Konstruktion dieses Reaktors ist in Abbildung 3b dargestellt. Er bestand aus einem Quarzrohr von 6 mm Innendurchmesser, das im unteren Teil auf 2 mm verjüngt

war. Mit Hilfe einer senkrecht zur Reaktorachse angeordneten Quarzplatte wurde er in einen mit zwei Heizpatronen bestückten Messingblock eingehängt, wodurch eine gleichmäßige Beheizung sichergestellt wurde. Im unteren Teil dieses Messingblocks befand sich das Steuerthermoelement des Reglers TIC 3. Zwischen Reaktoraußenwand und der Innenwand des Messingheizblocks wurde ein Luftspalt von etwa 0.5 mm gelassen, um die unterschiedliche Ausdehnung von Messing und Quarz beim Aufheizen auszugleichen. Die Ausbildung einer Konvektionsströmung in diesem Luftspalt wurde durch die schon erwähnte senkrecht zur Reaktorachse stehende Quarzplatte vermieden. Das Reaktionsgas trat durch den seitlichen Eingang eines aus Duranglas gefertigten T-Stücks ein, an dessen unterem Ende der Reaktor befestigt war. Am oberen Ende wurde die aus Quarz gefertigte Hülse des Meßthermoelements für die Bestimmung der Reaktionstemperatur eingeführt, die in der Höhe verschiebbar stets bis knapp oberhalb der Katalysatorschüttung reichte. Dies führte zum einen zu einem geringen Totvolumen des Reaktors und zum anderen zu einer gleichmäßigen Strömung durch die Katalysatorschüttung. Bei diesem Reaktor wurde davon ausgegangen, daß die Reaktionstemperatur der Temperatur des Reaktionsgases direkt oberhalb der Kontaktschüttung entsprach.

Im Quarzreaktor wurden die Versuchsreihen VR 1 - VR 9 (Katalysator A), VR 14 (Katalysator B) und VR 20 - VR 28 (Katalysator C) durchgeführt. Die Regelschwankung der Reaktionstemperatur war der im Metallreaktor vergleichbar.

Das Temperaturprofil dieses Reaktors wurde im Leerrohr bei 500°C und einer Strömungsgeschwindigkeit, die im Versuch einer modifizierten Verweilzeit
W/F = 1 - 80 h g_K/mol_{MeOH} entspricht, vermessen. Dabei wurde eine isotherme Zone von 40 mm Länge ermittelt, innerhalb der die Katalysatorschüttung plaziert wurde.



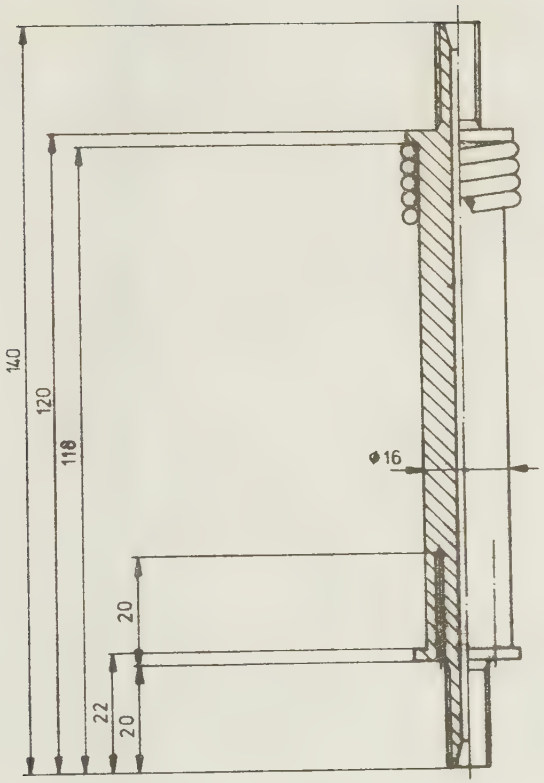


Abb. 3a Metallreaktor
Edelstahl 1.4986

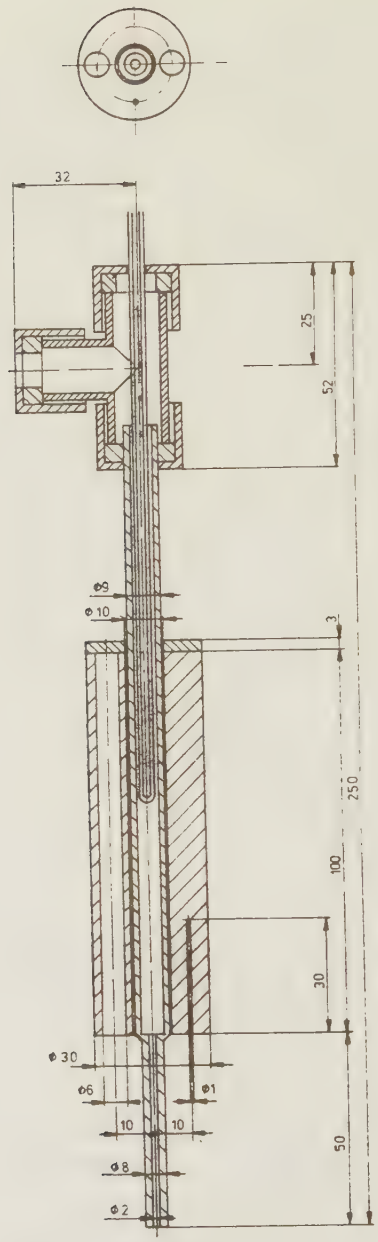


Abb3b Quarzreaktor

Weiterhin wurde in diesem Reaktor bei 400°C und einer Strömungsgeschwindigkeit, die im Versuch einer modifizierten Verweilzeit W/F = 60 h g_K/mol_{MeOH} entspricht, ein Umsatz von etwa 0.5% von MeOH zu DME ermittelt. Dabei war im Reaktor eine Schüttung aus Glaswolle und Quarz eingebracht worden, wie sie auch bei den Versuchen als Unterlage für die Katalysatorschüttung diente.

Im Verlauf der Messungen hat sich der Quarzreaktor gegenüber dem Metallreaktor als vorteilhafter erwiesen. Nachteile des Metallreaktors waren, daß seine Gewindeanschlüsse zu heiß wurden, was zum einen zu Dichtungsproblemen und zum anderen dazu führte, daß die Verschraubungen zusammenbackten. Dies war auch nicht durch Schmiermittel völlig zu beseitigen. Weiterhin war der Druckabfall im Metallreaktor wegen des geringeren Querschnitts der Kontaktschüttung deutlich größer, was zu Undichtigkeiten führen konnte. Die angebrachte Heizwicklung war wiederum thermisch und beim Probenwechsel mechanisch stark belastet, woraus häufiger Bruchstellen in der Isolation resultierten. Der Quarzreaktor hingegen gestattete wegen der leichten Zerlegbarkeit und der Trennung von Reaktorheizung und Reaktor einen wesentlich schnelleren Probenwechsel. Schließlich ist noch anzuführen, daß im Metallreaktor Methan gebildet wurde, was im Ausgangsgas nur in relativ geringer Konzentration vorhanden war, woraus für die Methanausbeute ein relativ großer systematischer Fehler resultiert, wohingegen im Quarzreaktor bei Blindversuchen nur sehr geringe Mengen Dimethylether gebildet wurden.

3.1.3. Analytik

Aufgabe der Analytik war es, die Konzentrationen der Edukte und Produkte im Eingangs- und Ausgangsgas des

Reaktors zu analysieren. Das Eingangsgas enthielt bei allen Versuchsreihen nur Methanol und Wasserstoff, eine Ausnahme bildete Versuchsreihe 4, bei der das Eingangsgas aus Dimethylether und Wasserstoff bestand. Das Ausgangsgas des Reaktors setzte sich aus Methanol, Dimethylether und, wie bereits in Kapitel 1. erwähnt, aus C_1 - C_{10}-Kohlenwasserstoffen mit einem möglicherweise hohen Aromatenanteil sowie Wasserstoff zusammen.

Für die gaschromatographische Trennung des Eingangs- und Ausgangsgases wurde eine 100 m lange Squalan-Glaskapillarsäule eingesetzt, die - um Überlastung zu verhindern - mit einem Splitverhältnis von 1 : 100 betrieben wurde. Wegen der niedrigen Absolutkonzentration der Komponenten am Ausgang der Kapillarsäule wurde ein Flammenionisationsdetektor eingesetzt.

Die C_9- und C_{10}-Kohlenwasserstoffe wurden nicht analysiert. Es war durch einen repräsentativen Versuch gezeigt worden, daß der Gehalt des Ausgangsgases an diesen Komponenten vernachlässigbar klein war. Wären aber dennoch die C_9- und C_{10}-Kohlenwasserstoffe einmal in nennenswerter Größe gebildet worden, so wäre dies sofort durch Störung der nächsten Analyse in Erscheinung getreten.

Da unter den Analysenbedingungen die C_1 - C_3-Kohlenwasserstoffe auf der Squalan-Säule nicht getrennt wurden, erfolgte deren Bestimmung getrennt. Hierzu wurde eine gepackte Phenylisocyanat-Porasil C-Säule bei Raumtemperatur eingesetzt. Die Trennbedingungen dieser Säulen sind im Anhang A.3 zusammengestellt.

Das zu analysierende Gasgemisch kam von Hahn H 7 über eine mit Hilfe der Begleitheizung X 4 und den Regler TIC 4 beheizte Probenleitung zum Gaschromatographen, der mit zwei Gasprobeneinlaßteilen und zwei Flammen-

ionisationsdetektoren bestückt war. Hier wurde zunächst durch das erste Gasprobeneinlaßteil eine Probe von 0.1 cm^3 genommen und auf der Squalansäule analysiert. Diese Säule trennte die C_4 - C_8-Kohlenwasserstoffe bis zu o-Xylol, sowie Methanol und Dimethylether innerhalb einer Zeitdauer von 52 min. Die Peakzuordnung erfolgte nach der Methode von Kovacz /44/, Retentionsindexwerte wurden den Tabellen von Hivley und Hinton /45/ entnommen. Danach wurden die bei 0^oC kondensierbaren Anteile des Gases in der Kühlfalle W 1 entfernt, um die nachfolgende Säule zur Trennung der C_1 - C_3-Kohlenwasserstoffe damit nicht zu belasten. Für die Trennung dieser niederen Kohlenwasserstoffe wurde wiederum eine Gasprobe von 0.1 cm^3 gezogen. Die Trennung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe gelang bei Raumtemperatur innerhalb von 12 min.

In der Tabelle im Anhang A.4 sind die analysierten Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt.

Vom zweiten Gasprobeneinlaßteil gelangte das Gas über den Blasenzähler FI 5 in den Abzug.

3.2. Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt wird die experimentelle Durchführung beschrieben. Zunächst wird vorgestellt, wie der Na-ZSM 5-Zeolith in die saure Form überführt, in den Reaktor eingebracht und wie die Umsetzung von Methanol und Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen vermessen wurde. Dann wird dargestellt, wie die primär erhaltenen Ergebnisse ausgewertet wurden und mit welchem Fehler die Versuchsergebnisse behaftet sind. Im letzten Teil werden die Methoden zur Charakterisierung der Zeolithe vorgestellt.

3.2.1. Vorbehandlung des Zeolithen

Hier wird die Vorbehandlung der ZSM 5-Zeolithe dargestellt. Diese wurden in der Na-Form erhalten. Um sie in die saure Form zu überführen, wurden ca. 0.5 g Zeolith im Muffelofen etwa 4 h calsiniert, um das Kristallwasser sowie die von der Synthese her stammenden Tetrapropylammoniumkationen zu zerstören und zu entfernen. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und ein Gewichtsverlust von etwa 14% bestimmt. Danach wurde die Probe mit 2 cm^3 0.1 n Salzsäure aufgeschlämmt und zwei Stunden stehengelassen. Es wurde abfiltriert, mit kaltem destilliertem Wasser gewaschen und erneut mit 2 cm^3 0.1 n Salzsäure aufgeschlämmt. Nach zwei Stunden wurde der pH-Wert der Aufschlämmung bestimmt, um sicherzugehen, daß noch genügend Protonen zum Austausch der Na^+-Ionen vorhanden waren. Danach wurde wieder abfiltriert und dreimal mit destilliertem kaltem Wasser gewaschen. Schließlich wurde der H-ZSM 5-Zeolith im Vakuumtrockenschrank bei 26 mbar und 100°C innerhalb von 2 h bis zur Massenkonstanz getrocknet.

3.2.2. Messungen zur Umsetzung von Methanol und Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen an H-ZSM-5-Zeolithen

Der so vorbehandelte H-ZSM 5-Zeolith wurde in den Reaktor eingebracht. Dazu wurde der untere Teil des Reaktors zunächst mit Glaswolle vollgestopft, auf die mehrere Schichten Quarz aufgebracht wurden, deren Körnung nach oben immer kleiner wurde. Die oberste Quarzschicht hat schließlich eine Körnung, die kleiner als 0.35 mm ist. Durch diesen Unterbau wird die Katalysatorschüttung mitten in die isotherme Reaktorzone gelegt.

In einem Wägeschiffchen wurde dann die gewünschte Menge H-ZSM 5 eingewogen und ein gleicher Gewichtsteil Quarz

der Körnung kleiner 0.35 mm zugegeben. Zeolith und Quarz wurden sorgfältig gemischt und in den Reaktor eingefüllt. Die Katalysatorschüttung wurde mit Quarz verdünnt, um einen zu hohen Druckabfall zu vermeiden, da die Zeolithkristalle sehr klein (ca. 0 - 2,3 µm) waren (vgl. Abschnitt 4.1.).

Auf die Katalysatorschüttung wurde dann noch eine Schicht feines Quarz gegeben, die für eine gleichmäßige Strömung durch die Schüttung sorgen sollte. Dann wurde der Reaktor in die Versuchsapparatur eingebaut.

Um den Katalysator für die Reaktion zu aktivieren, wurde er etwa 17 h bei 540°C mit 0.5 Nl/h synthetischer Luft calsiniert. Diese Vorgehensweise wurde auch gewählt, um den benutzten Kontakt zu regenerieren. Der Regler TIC 3 wird zu diesem Zweck auf eine Temperatur von 540°C eingestellt, der Luftstrom am Nadelventil V 3 eingestellt und am Kapillarströmungsmesser FI 3 abgelesen. Danach gelangt er über die Hähne H 3 - H 5 in den Reaktor. Vom Reaktor gelangt das Gas über H 6 und FI 5 in den Abzug. Durch Vergleich der an FI 3 und FI 5 angezeigten Volumenströme kann auf Lecks geprüft werden.

Nach dem Calcinieren des Katalysators in Luft wurde zunächst die durch die Schüttung geleitete Luft durch Stickstoff verdrängt. Hierzu wurde die Luft abgestellt und die Hähne H 2 und H 3 so umgestellt, daß der mit V 2 eingestellte und an FI 2 abgelesene N_2-Volumenstrom von 4 Nl/h über denselben Weg wie die Luft in den Reaktor gelangte. Dieser wurde gleichzeitig durch entsprechende Einstellung des Reglers TIC 3 auf die Reaktionstemperatur abgekühlt.

Nach dem Abkühlen des Reaktors war sämtliche Luft aus dem Reaktionssystem entfernt, daher wurde der N_2-Strom abgeschaltet und ein mit V 1 an FI 1 eingestellter H_2-

Strom über H 1 durch den Befeuchter geleitet. Dessen Manteltemperatur wurde mit dem Thermostaten so eingestellt, daß sich im Befeuchter der gewünschte Sättigungsdampfdruck an MeOH einstellte. Das befeuchtete Gas gelangte über H 5 in den Reaktor und von dort über H 6 und H 7 zum Analysensystem. Nach etwa 45 min., in denen die Bedingungen stationär wurden, wurde zunächst auf der zweiten Probenschleife eine Analyse der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe auf der Phenylisocyanat-Porasil C-Säule angefertigt, danach wurden die längerkettigen Kohlenwasserstoffe auf der Squalansäule analysiert. Bei jeder Analyse wurden die Versuchsbedingungen und der an FI 5 gemessene Ausgangsvolumenstrom Q^e notiert.

Nachdem die Analyse der längerkettigen Kohlenwasserstoffe gezogen worden war, wurden H 5 und H 6 so umgeschaltet, daß das befeuchtete Gas statt über den Reaktor über das Nadelventil V_5 geleitet wurde. Die Katalysatorbetriebszeit wurde durch Aufsummieren der Zeiten, in denen Methanol oder Dimethylether am Zeolithen abreagierten, berechnet. Durch Betätigen von V 5 wurde dann derselbe an PI 1 abgelesene Druckabfall eingestellt, wie er zuvor an der Katalysatorschüttung beobachtet worden war.

Nachdem die 52 min. dauernde Analyse der längerkettigen Kohlenwasserstoffe abgeschlossen war, erfolgte auf der Squalansäule die Analyse des MeOH-Anfangsdrucks. Hierzu war der Gaschromatograph so programmiert, daß selbsttätig mit 2-minütigem Abstand fünf Eingangsgasanalysen gezogen wurden, deren Ergebnisse gemittelt wurden. Wieder wurden die Bedingungen und der an FI 5 bestimmte Eingangsvolumenstrom Q^o notiert.

Nach Ziehen der Eingangsgasanalyse wurden H 5 und H 6 wieder umgestellt, so daß das befeuchtete Gas wieder durch die Schüttung strömte,und neue Bedingungen eingestellt.

Bei den Untersuchungen mit Dimethylether wurde analog vorgegangen, wobei die Gaszusammensetzung allerdings mit den Ventilen V 1 und V 4 eingestellt und durch entsprechende Stellung der Hähne H 1 - H 5 am Befeuchter K 1 vorbei direkt zum Reaktor C 1 geleitet wurde.

Der Gaschromatograph wurde täglich mit einer als externer Standard benutzten Methan-Argon Gasmischung geeicht. Hierzu wurde H 7 so umgeschaltet, daß über V 6 ein Volumenstrom von 0.5 Nl/h durch das Analysensystem geleitet wurde. Dieser wurde fünfmal analysiert und danach wieder so umgeschaltet, daß das vom Reaktionssystem kommende Gas analysiert wurde. Die Eichflächen hatten in der Regel eine Standardabweichung von 0.5%.

Waren an einem Katalysator alle Versuchsreihen durchgeführt, so wurde das Reaktionssystem unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde der Reaktor geöffnet und das Quarz-Katalysator Gemisch in ein Schnappdeckelgläschen abgefüllt. Das Gemisch hatte eine graue Färbung angenommen und war zu kleinen Krümeln agglomeriert.

3.3. Auswertung der primären Versuchsergebnisse

Als primäre Ergebnisse brachten die Versuche die vom Integrator bestimmten Peakflächen F_i der Edukte und Produkte sowie die am Blasenzähler FI 5 bestimmten Eingangs- und Ausgangsvolumenströme Q^o und Q^e des Reaktors. Aus diesen Daten war - wie schon in Kapitel 2. begründet - der Umsatz an Methanol bzw. Dimethylether X_{MeOH} bzw. X_{DME}, der modifizierte Umsatz X_{mod} an Methanol und Dimethylether sowie die Ausbeuten Θ_i der Produkte zu bestimmen.

Die Volumenströme Q wurden aus dem durchströmten Volumen V_{Bl} des Blasenzählers FI 5 und der dazu benötigten Zeit t_{Bl} nach Gleichung (21) bestimmt. Die Normbedingungen sind auf 1 bar und 25°C bezogen.

$$Q(Nl/h) = 1073 \frac{p_{Raum}\ (bar)}{T_{Raum}\ (K)} \frac{V_{Bl}\ (cm^3)}{t_{Bl}\ (s)} \qquad (21)$$

Die Versuchsbedingungen und primären Ergebnisse wurden mit Hilfe des Programms 'TOEEIN' /55/ in die Datei TODA.. eingegeben. Da das Programm selbstführend geschrieben ist, kann auf eine Erläuterung verzichtet werden.

Aus dieser Datei wurde dann mit Hilfe des ebenfalls selbstführend geschriebenen Programms 'TOEAUS' /55/ die Auswertung der Versuchsergebnisse durchgeführt, die ausgewerteten Ergebnisse wurden in die Datei 'TOE...' eingetragen. Das Programm bestimmte zunächst die Konzentrationen C_i der Spezies i aus den Peakflächen F_i, den Molmassen M_i und den stoffspezifischen Korrekturfaktoren f_i nach der Gleichung

$$C_i\ (V\%) = F_i\ (IE) \frac{C_{Eich}\ (V\%)}{F_{Eich}\ (IE)} \frac{M_{Eich}\ (g/mol)\ f_i}{M_i\ (g/mol)\ f_{Eich}} \qquad (22)$$

Die aus der Phenylisocyanat-Porasil C-Säule bestimmten Flächen wurden auf die Flächen der C_1 - C_3-Kohlenwasserstoffe auf der Squalansäule umgerechnet.

Aus den Volumenströmen Q und den Konzentrationen C_i wurden durch Einsetzen des idealen Gasgesetzes in die folgenden Gleichungen der Umsatz X, der modifizierte Umsatz X_{mod} und die Ausbeuten Θ_i berechnet

$$X_{Ed} = \frac{\text{Im Reaktor umgesetzte Mole Edukt}}{\text{Im Reaktor eingesetzte Mole Edukt}} \quad (23)$$

$$X_{mod} = \frac{\text{Im Reaktor umgesetzte Mole C aus MeOH und DME}}{\text{Im Reaktor eingesetzte Mole C aus MeOH und DME}} \quad (24)$$

$$\Theta_i = \frac{\text{Im Reaktor gebildete Mole C der Spezies i}}{\text{Im Reaktor eingesetzte Mole C aus MeOH und DME}} \quad (25)$$

Alle Umsätze und Ausbeuten beziehen sich also auf die umgesetzten Kohlenstoffatome. Die Bilanzierung der Ergebnisse ergibt demzufolge die Kohlenstoffbilanz CBil

$$CBil = \frac{\text{Summe aller Ausbeuten } \Theta_i}{\text{Umsatz des Edukts } X_{Ed}} \quad (26)$$

Die modifizierte Verweilzeit W/F wurde nach folgender Beziehung berechnet

$$W/F = \frac{\text{Katalysatoreinwaage (ohne Verdünnung)}}{\text{Molenstrom C in den Reaktor}} \quad \frac{h\ g_K}{mol_C} \quad (27)$$

Die in der Datei 'TOE...' stehenden Versuchsergebnisse können mit dem Programm 'TOEDRU' /55/, das ebenfalls selbstführend geschrieben ist, in Tabellenform ausgedruckt werden.

3.4. Fehlerbetrachtung

Aus den Bestimmungsgleichungen (23) - (25) und (27) läßt sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz die Genauigkeit der aus den primären Versuchsergebnissen abgeleiteten Größen bestimmen. Die Konzentrationen C_i und die Volumenströme Q waren auf einem Konfidenzniveau von 95% mit einem Fehlerintervall von 5% genau meßbar. Unter diesen Voraussetzungen wurden für typische Bedingungen die Fehler der abgeleiteten Größen X_{Ed}, X_{mod}, Θ_i und W/F berechnet.

Die Nachweisgrenze der verwendeten Flammenionisationsdetektoren ist in den technischen Unterlagen des Gaschromatographen mit 5 10^{-12} g_C/s (Signal-Rauschverhältnis = 2) angegeben. Unter Berücksichtigung der Peakbreite an der Basis und der C-Zahl des Moleküls ergibt sich eine Nachweisgrenze von etwa 1.5 10^{-2} V%. Die daraus folgenden Nachweisgrenzen der Ausbeuten und Umsätze wurden ebenfalls berechnet.

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammengefaßt.

Tab. 2: Genauigkeit der abgeleiteten Größen W/F, X_{Ed}, X_{mod} und Θ_i

Q^o (Nl/h)	5.00 10^{-1}	2.50 10^{-2}	2.00 10^{+1}	1.00 10^{+0}
Q^e (Nl/h)	5.00 10^{-1}	2.50 10^{-2}	2.00 10^{+1}	1.00 10^{+0}
C^o_{MeOH} (V%)	1.00 10^{+1}	5.00 10^{-1}	6.50 10^{+1}	3.25 10^{+0}
abgeleitete Größe	Minimalwert		Maximalwert	
W/F				
W (g)	1.00 10^{-1}	5.00 10^{-4}	1.00 10^{-1}	5.00 10^{-4}
W/F (g_Kh/mol)	4.96 10^{+1}	3.52 10^{+0}	1.91 10^{-1}	1.35 10^{-2}
rel. Fehler (%)	7.09		7.09	
X_{Ed}				
C^e_{Ed} (V%)	1.00 10^{+0}	5.00 10^{-2}	5.85 10^{+1}	2.93 10^{+0}
X_{Ed} (%)	9.00 10^{+1}	7.40 10^{+0}	1.00 10^{+1}	9.54 10^{+0}
rel. Fehler (%)	8.25		95.40	
X_{mod}				
C^o_{DME} (V%)	0		0	
C^e_{MeOH} (V%)	1.00 10^{+0}	5.00 10^{-2}	1.95 10^{+1}	9.75 10^{-1}
C^e_{DME} (V%)	5.00 10^{-1}	2.50 10^{-2}	1.95 10^{+1}	9.75 10^{-1}

X_{mod} (%)	$8.00\ 10^{+1}$	$7.72\ 10^{+0}$	$1.00\ 10^{+1}$	$1.10\ 10^{+2}$
rel. Fehler(%)	9.65		1100	
Θ_i				
c_i^e n(V%)	$1.00\ 10^{-1}$	$5.00\ 10^{-3}$	$5.20\ 10^{+1}$	$2.60\ 10^{+0}$
Θ_i (%)	$1.00\ 10^{+0}$	$1.00\ 10^{-1}$	$8.00\ 10^{+1}$	$8.00\ 10^{+0}$
rel. Fehler(%)	10.00		10.00	
Nachweisgrenze				
c_{MeOH}^e (V%)	$1.50\ 10^{-2}$		$1.50\ 10^{-2}$	
c_i^e (V%)	$1.50\ 10^{-2}$		$1.50\ 10^{-2}$	
X_{MeOH}^{+}(%)	$9.99\ 10^{+1}$		$9.99\ 10^{+1}$	
Θ_{Methan}^{++}(%)	$1.50\ 10^{-1}$		$2.31\ 10^{-2}$	
$\Theta_{o\text{-}Xylol}^{++}$(%)	$1.20\ 10^{+0}$		$1.85\ 10^{-1}$	

\+ Bei einer Nachweisgrenze (Signal/Rausch-Verhältnis = 2) von $1.5\ 10^{-2}$ V% maximal nachweisbarer Umsatz

++ Bei einer Nachweisgrenze (Signal/Rausch-Verhältnis = 2) von $1.5\ 10^{-2}$ V% minimal nachweisbare Ausbeute

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Daten zeigen, daß die modifizierte Verweilzeit W/F und die Ausbeuten Θ_i unabhängig von den Bedingungen mit einem relativen Fehler von 7.1 % bzw. 10 % erhalten werden. Dagegen ist der relative Fehler der Umsätze X_{Ed} und X_{mod} stark vom Betrag abhängig, was an der Subtraktion mehrerer fehlerbehafteter Größen liegt.

Die Nachweisgrenze des Flammenionisationsdetektors ist für den Nachweis der Umsätze und der Ausbeuten ausreichend, allerdings liegt sie beiden niedrigen Methanolanfangsdrucken für die Xylole bereits in einer zu den gefundenen Ausbeuten vergleichbaren Größenordnung.

3.5. Methoden zur Charakterisierung der eingesetzten Zeolithe

Wie in Kapitel 2. ausgeführt, wurden die Zeolithe bezüglich der Kristallstruktur, der Kristallitgröße und der chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Schließlich wurde noch durch eine chemische Reaktion die Zugänglichkeit der intrakristallinen Kanäle des Kontakts untersucht. In diesem Abschnitt werden die Methoden vorgestellt, mit Hilfe derer die eingesetzten Zeolithe charakterisiert wurden. Da die Methoden bekannt sind, kann auf eine eingehende Darstellung verzichtet werden.

Die Kristallstruktur der Zeolithe wurde mit Hilfe einer Guinier-Kamera durch Messung der Röntgenbeugung von Cu_{Ka1}-Strahlung ermittelt, wobei Si-Einkristalle als Eichsubstanz benutzt wurden. Die erhaltenen Reflexe wurden unter Vorgabe eines orthorhombischen Kristallgitters mit der Raumgruppe Pnma /2/ (vgl. Kap. 1.1.1.2.) den inversen Gitterebenen zugeordnet und die Größe der Elementarzelle bestimmt.

Die Kristallitgrößenverteilung wurde durch Klassifizieren und Auszählen von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen mit 865-facher Vergrößerung erhalten.

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Kontakte wurde der Gehalt der Katalysatoren an SiO_2, Al_2O_3 und Na_2O herangezogen. Nach dem Aufschluß der Zeolithe wurde SiO_2 photometrisch als gelb gefärbte Molybdatokieselsäure bei 370 nm, Al_2O_3 und Na_2O wurden durch Atomabsorptionsspektrophotometrie bestimmt.

Die konkurrierende Crackung von 3-Methyl-Pentan und n-Hexan am eingesetzten Kontakt gibt Hinweise auf die Zugänglichkeit der intrakristallinen Kanäle, weil diese für 3-Methyl-Pentan wegen des größeren Moleküldurch-

messers, der in der Größenordnung der bestimmenden Durchmesser der Katalysatorkanäle liegt (vgl. Kap. 1.1.1.2.), im Vergleich zu n-Hexan schlechter erreichbar sind. Als Maß wird der 'Constraint-Index' verwendet. Er wurde von Frilette et al. /48/ folgendermaßen definiert:

$$CI = \frac{\ln(1 - X_{n\text{-Hexan}})}{\ln(1 - X_{3\text{-M-Pentan}})} \qquad (28)$$

CI = Constraint Index

Zur Messung des Constraint Index wurde gebrauchter Katalysator im Reaktor vorgelegt, regeneriert und dann die Messung wie bei der Umsetzung von Methanol vorgenommen (vgl. Kap. 3.2.2. und 3.3.). Im Befeuchter wurde eine Mischung aus 56.4 Ma% n-Hexan und 43.6 Ma% 3-Methyl-Pentan vorgelegt und die Befeuchtertemperatur auf 22°C eingestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 350°C wurde dann der Volumenstrom des Trägergases so eingeregelt, daß die von Frilette et al. /48/ angegebenen Bedingungen erhalten wurden.

4. Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war es, die Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis der Zeolithkatalysatoren und die Reaktionsbedingungen zu untersuchen, außerdem sollte geprüft werden, welche Änderungen die Produktverteilung erfährt, wenn statt Methanol Dimethylether eingesetzt wird, um festzustellen, an welchen Reaktionen Methanol und an welchen Dimethylether teilnehmen.

Um diese Fragestellung zu lösen, mußten die Katalysatoren zunächst in Bezug auf ihre Kristallstruktur, Kristallitgröße, chemische Zusammensetzung und Zugänglichkeit des intrakristallinen Kanalsystems charakterisiert werden. Sodann war die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an drei Katalysatoren mit unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis auf je drei Niveaus von Reaktionstemperatur und Methanoleingangspartialdruck zu untersuchen, um die Beeinflussung der Produktverteilung durch die jeweils geänderten Bedingungen zu erfassen. Zuletzt sollte auch die Umsetzung von Dimethylether mit einer Versuchsreihe behandelt werden.

Auf die Bedingungen und Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im folgenden eingegangen.

4.1. Charakterisierung der ZSM 5-Zeolithkatalysatoren

Einleitend wurde untersucht, ob nach der Protonierung die Kontakte in kristalliner Form mit dem Röntgenbeugungsmuster des ZSM 5 vorlagen, weiterhin interessierte die Kristallitgröße, die genaue chemische Zusammensetzung sowie die Zugänglichkeit der intrakristallinen Kanäle. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird hier berichtet.

4.1.1. Kristallstrukturuntersuchung

Die Kristallstruktur der Zeolithe wurde durch Messung der Röntgenbeugung am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität untersucht.
Die Gitterkonstanten sind in der zusammenfassenden Tabelle 3 am Ende des Kapitels 4.1. enthalten; sie entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit den von Kokotailo et al. /2/ angegebenen Werten. Durch das Si/Al-Verhältnis ist keine Beeinflussung der Abmessungen der Elementarzelle feststellbar.

4.1.2. Kristallitgrößenverteilung

Die Kristallitgrößenverteilung der Katalysatoren A, B und C wurde aus Rasterelektronenmikroskopaufnahmen erhalten, die am Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum angefertigt wurden. Die Abbildungen 4 bis 6 zeigen je eine charakteristische Aufnahme der drei Kontakte. In der Abbildung 7 ist die aus diesen Aufnahmen durch Klassifizieren und Auszählen bestimmte Kristallitgrößenverteilung aufgetragen, die jeweiligen Maxima wurden in die Tabelle 3 eingetragen. Der Vergleich mit den von Argauer und Landolt /1/ angegebenen Daten zeigt wiederum Übereinstimmung.

4.1.3. Chemische Zusammensetzung der Katalysatoren

Der Gehalt der Katalysatoren an SiO_2, Al_2O_3 und Na_2O wurde zur Charakterisierung der Kontakte herangezogen; die Methoden, mit deren Hilfe diese Daten erhalten wurden, sind in Kapitel 3.5. geschildert. Wie schon in Kapitel 1.1.1.1. erläutert, wird die negative Ladung der AlO_4^--Gruppen des Zeolithgitters durch ein Na^+-Ion

oder Proton ausgeglichen, wobei letztere die für die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen aktiven Brönsted-sauren Zentren ergeben (vgl. Kap. 1.1.3.). Aus der Bilanz

$$(H^+) = (Al^{3+}) - (Na^+) \qquad (29)$$

wurde die Konzentration dieser aktiven Zentren bestimmt. Durch Vergleich der Na^+-Konzentrationen vor und nach dem Austausch konnte der Austauschgrad ermittelt werden. Um eine räumliche Vorstellung von der Entfernung zweier aktiver Zentren zu erhalten, wurde aus der von Kokotailo et al. /2/ angegebenen chemischen Zusammensetzung einer Elementarzelle

$$(Na + H)_n \; Al_n \; Si_{(96 - n)} \; O_{192} \; x \; H_2O \qquad (30)$$

unter der Annahme, daß die aktiven Zentren gleichmäßig im Kristallgitter verteilt sind, die Anzahl der aktiven Zentren pro Elementarzelle berechnet. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Masse an Katalysator B konnte von diesem die Konzentration der Na^+-Ionen im Gitter nach dem Austausch nicht bestimmt werden. Daher wurde für diesen Katalysator ein Austauschgrad von 61% angenommen, das ist der Mittelwert der für Katalysator A und C gefundenen Werte. Die so erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 3 enthalten.

Wichtigstes Ergebnis ist das Si/Al-Verhältnis, das für Katalysator A 52, B 114 und C 462 beträgt. Damit wird das Si/Al-Verhältnis um den Faktor 9 geändert.

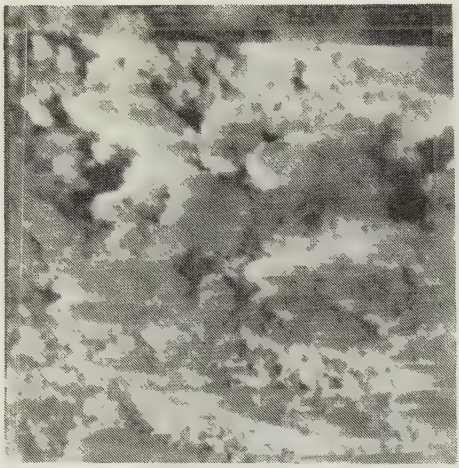


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Katalysator A

Maßstab

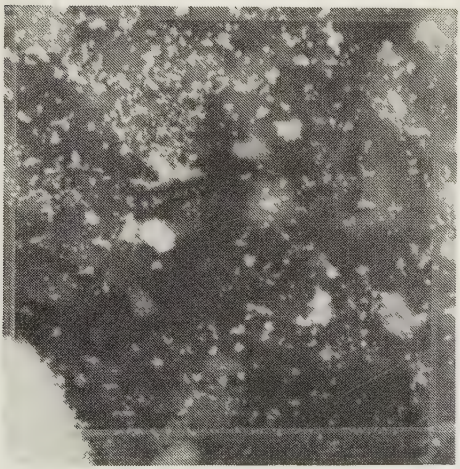


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Katalysator B

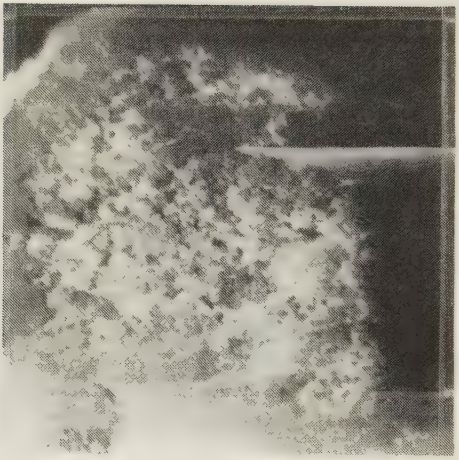


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Katalysator C

Maßstab

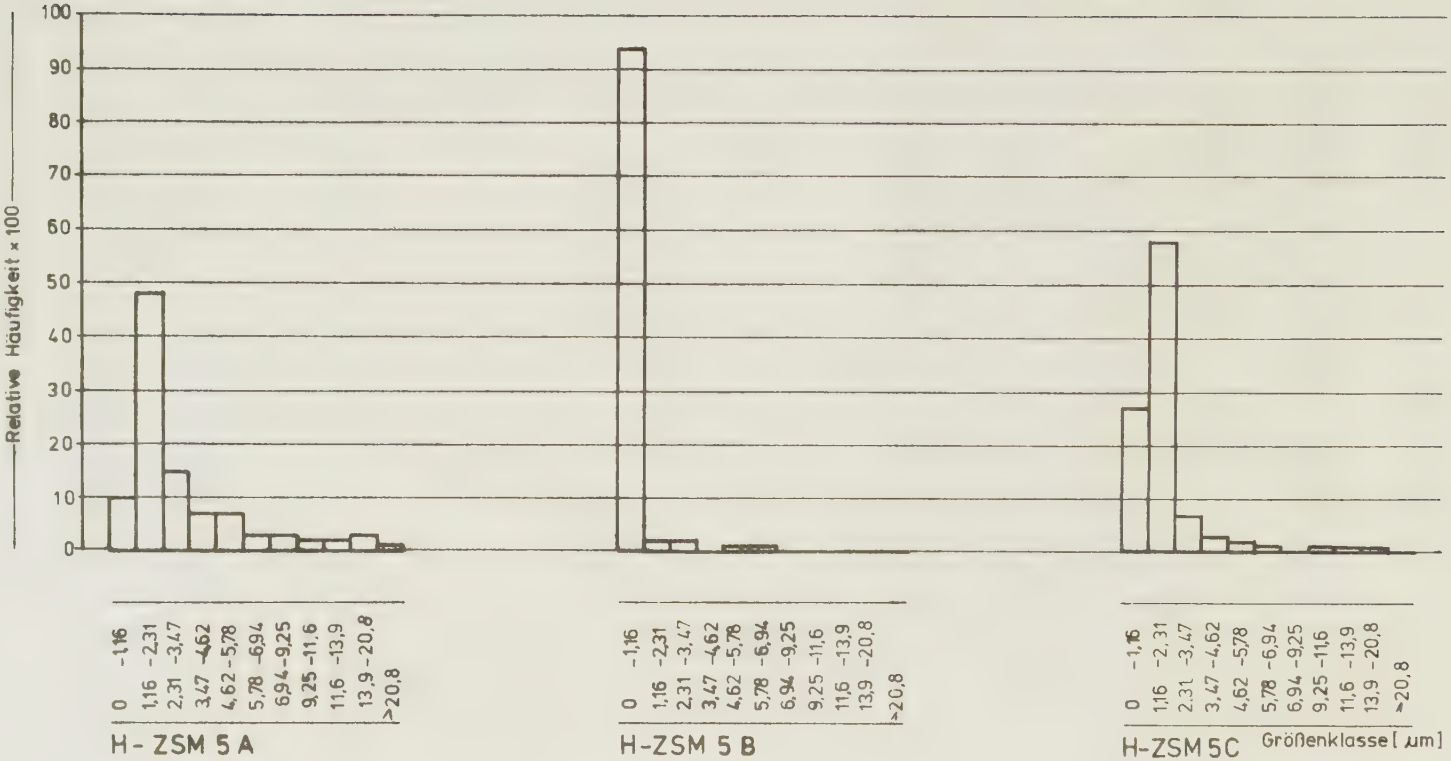


Abb. 7
Kristallitgrößenverteilung der verwendeten Zeolithtypen

4.1.4. Charakterisierung der Zugänglichkeit des intrakristallinen Kanalsystems

Die Bestimmung des 'Constraint-Index' gibt Hinweise auf die Zugänglichkeit der Kanäle im Kristallgitter für größere Moleküle. Über die Vorgehensweise bei der Bestimmung des 'Constraint Index' wurde in Kapitel 3.5. berichtet. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3 enthalten. Sie liegen mit etwa 1.9 an Katalysator A und B und 1.4 an Katalysator C deutlich unter dem Literaturwert von 6.5 /47/. In der zitierten Arbeit haben die Autoren weder das Si/Al-Verhältnis ihrer Kontakte angegeben noch den Einfluß dieses Parameters behandelt.

Tab. 3: Eigenschaften der untersuchten H-ZSM 5-Zeolithe

Katalysator	A	B	C	Lit	Quelle
Elementarzelle [+]					
a nm	2.03	1.97	2.06	2.01	/2/
b nm	1.98	1.98	1.94	1.99	/2/
c nm	1.35	1.33	1.34	1.34	/2/
Kristallitgröße (µm) [++]	1.2-2.3	0.0-1.2	1.2-2.3	0.5-3	/1/
Chemische Zusammensetzung (mol/g_K)					
Al_2O_3	$1.4\ 10^{-4}$	$6.8\ 10^{-5}$	$1.7\ 10^{-5}$		
SiO_2	$1.5\ 10^{-2}$	$1.5\ 10^{-2}$	$1.6\ 10^{-2}$		
Na_2O [+++]	$4.2\ 10^{-5}$	-	$8.1\ 10^{-6}$		
H-Z [++++]	$9.9\ 10^{-5}$	$4.1\ 10^{-5}$	$8.8\ 10^{-6}$		
Si/Al	52	114	462	2.6	/2/
Austauschgrad (%)	70	61	52		
H-Z / Elementarzelle	1.3	0.5	0.2		
Constraint Index (350°C)	1.95	1.90	1.38	6.5	/48/

\+ orthorhombische Elementarzelle mit der Raumgruppe Pnma, alle Winkel 90°

++ Maximum der Kristallitgrößenverteilung (vgl. Abb. 4.1.)

+++ Der Gehalt an Na_2O konnte an Katalysator B nicht bestimmt werden

++++ Die Konzentration an aktiven Zentren an Katalysator B wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß 61% der Na^+-Ionen ausgetauscht wurden.

4.2. Ergebnisse einleitender Versuche

Bevor mit den Untersuchungen zur Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an Zeolithen begonnen werden konnte, mußte in einleitenden Versuchen die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse, das Desaktivierungs- und Regenerierungsverhalten der Katalysatoren sowie der Einfluß des Trägergases auf die Produktverteilung überprüft werden. Hierüber wird nachfolgend berichtet.

4.2.1. Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse

Die Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse wurde an Katalysator A überprüft. Hierzu wurde zwischen Meßpunkten mit wechselnden Bedingungen stets ein Versuch mit gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Repräsentative Ergebnisse sind in der Tabelle 4 enthalten. Im Verlauf der Meßreihe wurde der Katalysator nicht regeneriert, da sie bei Bedingungen durchgeführt wurde, bei denen die Desaktivierung des Kontakts vernachlässigbar klein war.

Die Berechnung des Mittelwertes $\bar{x}$ aus n Einzelwerten x_i geschah nach der Gleichung:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{1}^{n} x_i}{n} \qquad (31)$$

Der Vertrauensbereich q wurde aus dem Schätzwert der Standardabweichung s

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \qquad (32)$$

nach folgender Gleichung berechnet:

$$q = \pm \frac{t}{\sqrt{n}} \quad s \qquad (33)$$

Weil angenommen wurde, daß s ein Schätzwert der wahren Standardabweichung σ ist, ist der Faktor $t/\sqrt{n}$ eine Funktion der statistischen Sicherheit und der Anzahl der Meßwerte. Die Werte dieses Faktors wurden /48/ entnommen.

Tab. 4: Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

$T_R = 352^oC$, $p^o_{MeOH} = 120$ mbar, W/F = 50 h q_K/mol_{MeOH}; $U_{MeOH} = 100\%$, $A_{DME} = 0\%$, Statistische Sicherheit 95%

Versuch	1	5	7	10	13	15	$\bar{x}$	q
$t_{Betr.}$ (h)	2.09	71.4	93.3	118.	140.	169.	-	-
Ausbeuten (C-Atom %)								
Methan	+)	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.3	0.12
i-Butan	6.7	6.3	6.2	7.8	7.2	7.2	6.9	0.64
Ethylen	4.4	3.3	3.8	3.8	4.5	4.5	4.1	0.52
Propen	11.4	9.4	12.6	10.8	10.6	9.7	10.8	1.22
1- + i-Buten	9.3	8.5	8.5	8.8	8.1	7.6	8.5	0.61
m-Xylol	+)	2.7	+)	1.9	1.7	1.7	2.0	0.76

+) keine Daten verfügbar, da erst später als Fehlmessung erkannt

Bei einer statistischen Sicherheit von 95% wurden die Ausbeuten mit einem mittleren Vertrauensbereich von 9.8% relativ erhalten. Der Vertrauensbereich, der nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu erwarten war (vgl. Kap. 3.4., Tab. 2), betrug 10% relativ, also liegt der gefundene Fehler innerhalb der erwarteten Größenord-

nung. Von diesen Überlegungen muß jedoch m-Xylol ausgenommen werden, das bei einer mittleren Ausbeute von 2.0 C-Atom % einen Vertrauensbereich von 0.76 C-Atom % aufweist, also 38% relativ. Dieses dürfte daran liegen, daß der gefundene Wert für die Ausbeute nah an der Nachweisgrenze liegt, der für die Xylole unter den gegebenen Bedingungen 1.2 C-Atom % beträgt (vgl. Kap. 3.4., Tab. 2).

4.2.2. Desaktivierung und Regenerierung

Die Desaktivierung und Regenerierung von Katalysator A wurde in drei Versuchsreihen überprüft; die Versuche wurden mit 0.01 g Katalysatoreinwaage durchgeführt. Der Methanoleingangspartialdruck und die Reaktionstemperatur wurden auf je zwei Niveaus eingestellt, um gleichzeitig Hinweise auf den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Desaktivierung zu erhalten. Gemessen wurde die Änderung des Methanolumsatzes bei konstanten Bedingungen mit der Betriebszeit. Die Ergebnisse, die in Abbildung 8 dargestellt sind, werden im einzelnen erläutert:

Zunächst wurde die Umsetzung von MeOH zu Kohlenwasserstoffen bei 353°C und einem MeOH-Anfangspartialdruck von 120 mbar durchgeführt, die Desaktivierung des Kontakts wurde etwa 50 h lang beobachtet (Abbildung 8a). Unter diesen Bedingungen desaktivierte der Katalysator außerordentlich langsam, innerhalb von 51 h sank der Umsatz um 12%.

Wegen der geringen Desaktivierung wurde vor dem nächsten Versuch bei 354°C und einem Methanolanfangspartialdruck von 455 mbar nicht regeneriert (Abbildung 8b). Der Anfangsumsatz an Methanol entsprach dem Umsatz, der am Ende des im vorigen Absatz beschriebenen Versuchs

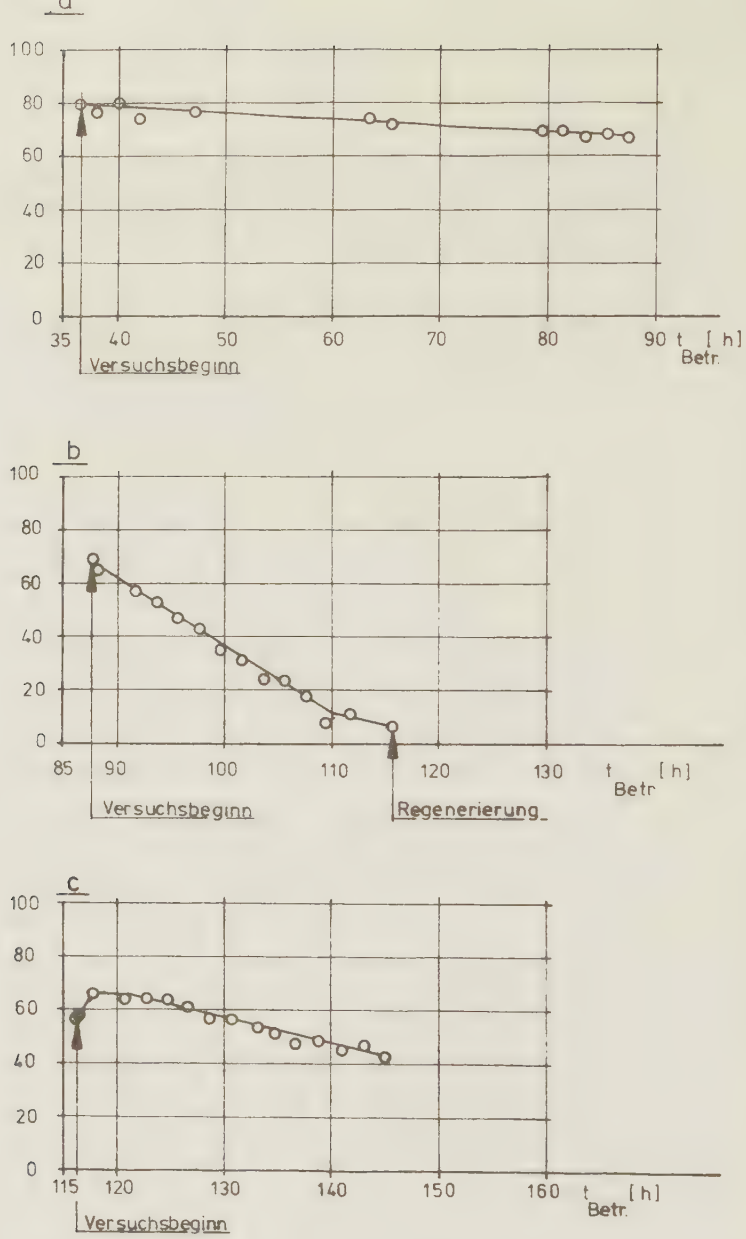
erzielt wurde. Danach desaktivierte der Katalysator wesentlich schneller, so daß der Umsatz nach 28 h von 69% auf 7% absank.

Denkbar sind zwei Mechanismen der Desaktivierung an Zeolithen, zum einen kann der Katalysator durch mechanische Blockierung der Zugänge zum Kanalsystem und der an der äußeren Kristallitoberfläche gelegenen aktiven Zentren infolge Verkokung desaktivieren, zum anderen kann der Kontakt durch Umwandlung der für die Umsetzung von Methanol aktiven Brönsted-sauren Zentren in nicht aktive Lewis Zentren unter Wasserabspaltung desaktivieren.

Desaktivierung durch Verkokung sollte durch Abbrennen der Verkokung beseitigt werden können. Deshalb wurde versucht, den Katalysator durch Abbrennen mit Luft bei 540°C über Nacht zu regenerieren.

Danach wurde eine Reaktionstemperatur von 402°C und ein Methanoleingangsdruck von 120 mbar eingestellt, zu Beginn des Versuchs wurde ein Umsatz von 57% erhalten (Abbildung 8c). Die in den obigen Absätzen beschriebenen Versuche wurden bei einer Reaktionstemperatur von 350°C durchgeführt, dort wurden zu Beginn Umsätze von 79% bzw. 69% erzielt. Diese sind deutlich höher als die bei 402°C erzielten Umsätze, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auch eine Erhöhung des Umsatzes zur Folge haben sollte. Daraus folgt, daß der Katalysator durch die Regenerierung nicht seine anfängliche Aktivität wiedererlangte.

Im Verlauf der weiteren Reaktion wird zunächst ein Anstieg des Umsatzes auf 66% beobachtet, danach fällt der Umsatz mit einer Geschwindigkeit, die langsamer als bei höherem Methanoldruck und schneller als bei niedrigerer Reaktionstemperatur ist, ab.



a T_R = 353 °C, p_{MeOH} = 120 mbar, t°_{Betr} = 36,42 h

b T_R = 354 °C, p_{MeOH} = 455 mbar, t°_{Betr} = 87,75 h

c T_R = 401 °C, p_{MeOH} = 120 mbar, t°_{Betr} = 116,25 h

Abb. 8
Desaktivierung und Regenerierung von Katalysator A
$W/F = 5 h\, g_K$ / mol C, m_K = 0,0119 g

Um die Desaktivierung durch Verkokung zu vermeiden, wurde bei der Durchführung der Versuchsreihen stets mit Luft unter den oben angegebenen Bedingungen abgebrannt, auch wenn dadurch der Kontakt nicht auf einem konstanten Aktivitätsniveau gehalten werden konnte.

4.2.3. Beeinflussung der Produktverteilung durch das Trägergas

Trägergas wurde zusammen mit dem umzusetzenden Methanol über den Katalysator geleitet, um eine konstante Strömung durch die Katalysatorschüttung zu ermöglichen und damit auch Methanoldrucke unter 1 bar eingestellt werden konnten.

Als Trägergas wurde mit Ausnahme von Versuchsreihe 3 Wasserstoff verwendet. Aufgrund der in Kapitel 1.2. geschilderten Reaktionsmechanismen war nicht zu erwarten, daß Wasserstoff als aktive Komponente an der zeolithkatalysierten Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen teilnimmt. Dennoch muß untersucht werden, ob der Einsatz von Wasserstoff anstelle einer sicher inerten Komponente wie z.B. Stickstoff einen Einfluß auf die Produktverteilung hat. In der Abbildung 9 werden die Ergebnisse der Versuchsreihen 2 (Trägergas Wasserstoff) /55/ und 3 (Trägergas Stickstoff) /55/ verglichen.

Die Ausbeuten von DME sind gegen den MeOH-Umsatz und die der Kohlenwasserstoffe gegen den um die DME-Ausbeute korrigierten Umsatz U_{mod} aufgetragen. Die Untersuchung wurde bei 350°C und einem MeOH-Anfangsdruck von 105 mbar durchgeführt. Für alle aufgetragenen Daten wird im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Einfluß des Trägergases auf die Ausbeuten an Kohlenwa-serstoff beobachtet. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Itoh et al. /49/ erhaltenen überein.

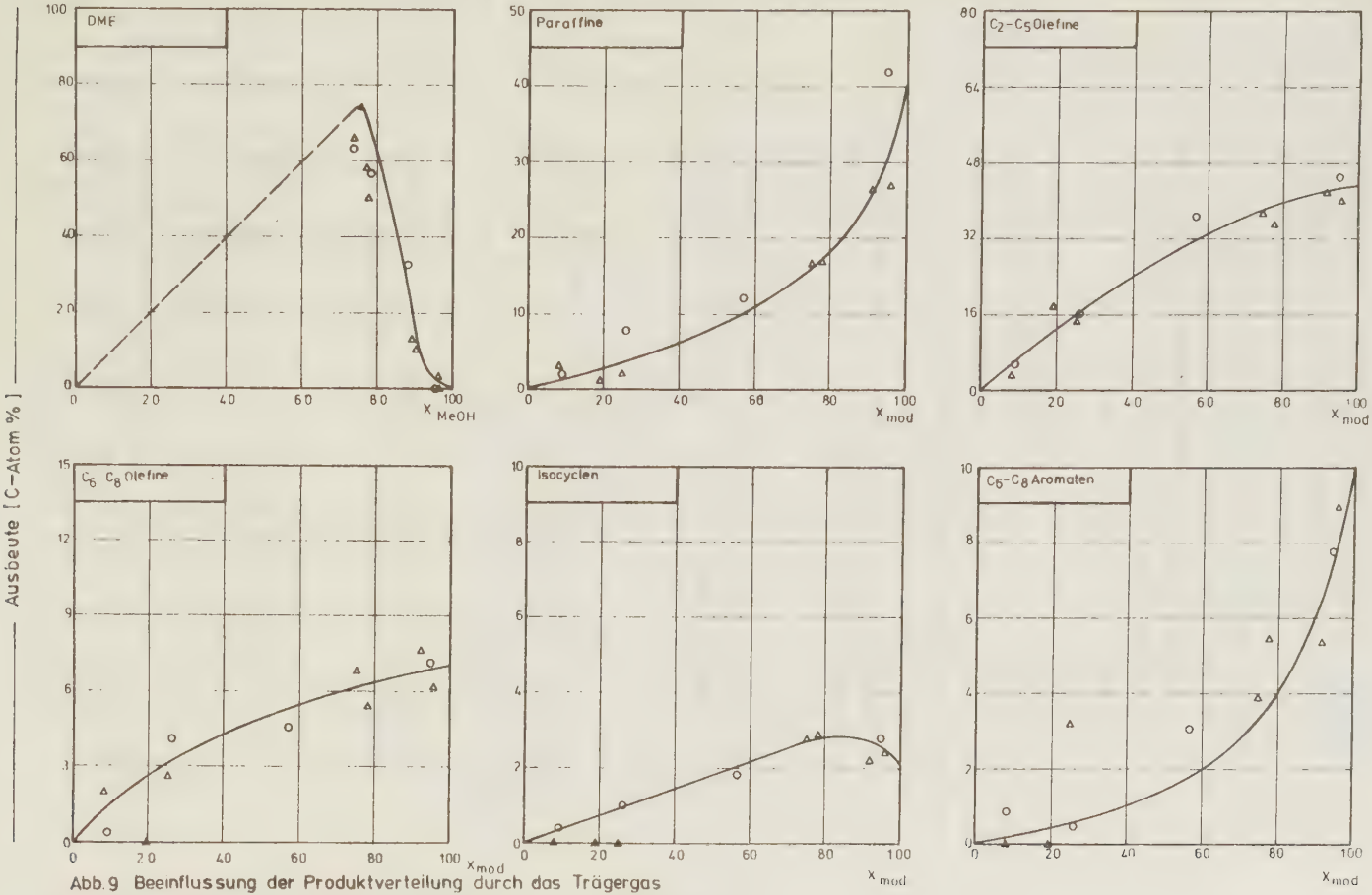


Abb. 9 Beeinflussung der Produktverteilung durch das Trägergas

Kat A, m_K = 0,1g, T_R = 350°C, p^o_{MeOH} = 105 mbar, ▵VR2 Trägergas H_2, ○VR3 Trägergas N_2

4.2.4. Beeinflussung der Produktverteilung durch den Reaktortyp

Im Verlauf der Untersuchungen wurden zwei Reaktoren eingesetzt, ein Metall- und ein Quarzreaktor. In diesem Abschnitt wird geprüft, ob beide Reaktoren in Bezug auf die Produktverteilung vergleichbare Ergebnisse liefern. Hierzu werden in der Abbildung 10 die Resultate der Versuchsreihen 13 (Metallreaktor) /55/ und 14 (Quarzreaktor) /55/ miteinander verglichen, allerdings wurde bei Versuchsreihe 13 0.1 g, bei Versuchsreihe 14 jedoch nur 0.05 g Katalysator eingesetzt. Die Untersuchungen wurden beide bei einem Methaneingangspartialdruck von 105 mbar und einer Reaktionstemperatur von 350°C durchgeführt.

Es zeigte sich, daß die Ausbeuten von Dimethylether, den C_2 - C_5-Olefinen und Aromaten sehr gut bei beiden Reaktoren übereinstimmen, allerdings werden im Metallreaktor mehr C_6 - C_8-Olefine und Isocyclen und entsprechend weniger Paraffine gefunden.

Da bis auf die Versuchsreihe 14 alle Versuchsreihen an Katalysator B im Metallreaktor durchgeführt wurden, muß bei der Untersuchung der Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis dieser Unterschied mit in Betracht gezogen werden.

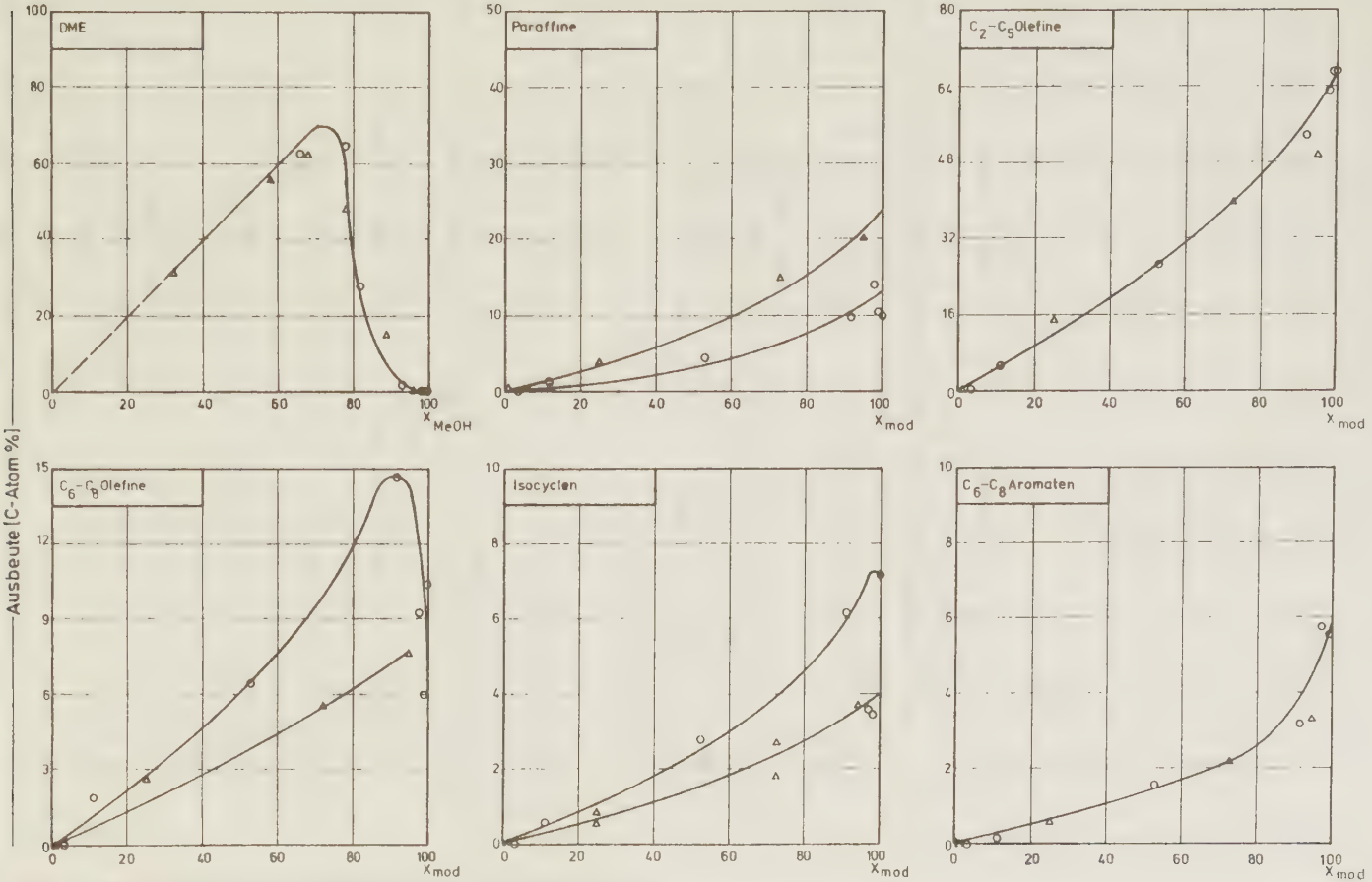


Abb.10 Beinflussung der Produktverteilung durch die Reaktortypen
Kat B, T_R = 350°C, $p°_{MeOH}$ = 105 mbar, ▲ VR 14 m_K = 0,05 g (Quarzreaktor), ○ VR 13 m_K = 0,1 g (Metallreaktor)

4.3. Beeinflussung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol und der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis und die Reaktionsbedingungen

Wie schon in Kapitel 2. erläutert, war es Ziel dieser Arbeit, die Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis der Kontakte und durch die Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Weiterhin wurde Dimethylether statt Methanol eingesetzt, um aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe schlußfolgern zu können, an welchen Reaktionen bei der Kohlenwasserstoffbildung Methanol bzw. Dimethylether teilnimmt und an welchen nicht.

Dazu wurden Versuchsreihen auf jeweils drei verschiedenen Niveaus des Si/Al-Verhältnisses, des Methanoleingangspartialdrucks und der Reaktionstemperatur durchgeführt, bei denen die modifizierte Verweilzeit W/F geändert wurde. Als Maß für den Reaktionsfortschritt wurde jedoch nicht die modifizierte Verweilzeit W/F, sondern der Eduktenumsatz X_{Ed} bzw. der modifizierte Umsatz X_{mod} an Methanol und Dimethylether verwendet, um ein von der nicht konstanten Katalysatoraktivität unabhängiges Maß für den Reaktionsfortschritt zu erhalten.

Im folgenden wird zunächst die Abhängigkeit des Methanolumsatzes und der Produktverteilung von der modifizierten Verweilzeit W/F dargestellt, danach wird die Abhängigkeit der Produktverteilung vom Umsatz untersucht. Dann wird die Beeinflussung der Produktverteilung durch den Methanoleingangspartialdruck, die Reaktionstemperatur und das Si/Al-Verhältnis der Katalysatoren behandelt. Am Ende des Kapitels wird schließlich über die Änderung der Produktverteilung berichtet, wenn Dimethylether statt Methanol eingesetzt wird.

Die durchgeführten Versuchsreihen und deren Bedingungen sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt, die Bedingungen und Ergebnisse dieser Experimente können am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität eingesehen werden /55/.

Über den Einfluß des Si/Al-Verhältnisses und der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzungsgeschwindigkeiten sind Aussagen wegen des nicht konstanten Aktivitätsniveaus der Kontakte nur mit sehr großen Einschränkungen möglich; es lassen sich allenfalls Trends aufzeigen. Im folgenden wird zunächst die Abhängigkeit der an einem Kontakt erzielten Umsätze von der modifizierten Verweilzeit W/F dargestellt und daran die erkennbaren Einflüsse des Si/Al-Verhältnisses und der Reaktionsbedingungen besprochen.

Abbildung 11 enthält die Ergebnisse an Katalysator A; der Umsatz nimmt mit steigender modifizierter Verweilzeit W/F stetig zu. Dabei befinden sich alle Meßergebnisse mit Ausnahme der Ergebnisse von Versuchsreihe 1 (315°C, 105 mbar) in einem Bereich, in dem wegen der schwankenden Kontaktaktivität keine Unterschiede der Umsetzungsgeschwindigkeit als Folge der Versuchsbedingungen mehr feststellbar sind. Lediglich die Ergebnisse von Versuchsreihe 1 weichen ab, sie zeigen eine deutlich geringere Umsetzungsgeschwindigkeit bei der niedrigsten eingestellten Reaktionstemperatur.

Auch bei den in der Abbildung 12 aufgetragenen Ergebnissen an Katalysator B ist ein analoges Verhalten festzustellen, allerdings ist der Einfluß der Reaktionstemperatur geringer. So weichen hier die Ergebnisse von Versuchsreihe 12 (310°C, 651 mbar) /55/ nicht mehr vom Bereich ab, auch die Abweichung der Versuchsreihen 10 (310°C, 105 mbar) /55/ und 11 (310°C, 348 mbar) /55/ ist geringer. Vergleicht man

Tab. 5: Experimentelle Bedingungen der Versuchsreihen VR

VR	Kat	T_R (°C)	m_K (g)	p°_{MeOH} (mbar)	W/F (h g_K/mol_C)	U_{MeOH} (%)
1	A	315	0.1	105	0.94 - 66.44	25 - 97
2	A	350	0.1	105	1.71 - 45.17	73 - 96
3+	A	350	0.1	100	3.89 - 60.73	73 - 95
4++	A	350	0.1	50++	1.34 - 60.87	13 - 100++
5	A	350	0.05	105	0.19 - 5.20	20 - 86
6	A	350	0.01	105	0.14 - 6.59	17 - 86
7	A	350	0.1	325	0.54 - 18.92	37 - 96
8	A	350	0.1	640	0.60 - 9.23	63 - 98
9	A	400	0.1	105	0.90 - 55.31	53 - 99
10	B	310	0.1	105	1.36 - 35.22	26 - 95
11	B	310	0.1	348	2.09 - 7.51	30 - 88
12	B	310	0.1	651	1.22 - 9.82	52 - 86
13	B	350	0.1	105	1.45 - 38.82	66 - 100
14	B	350	0.05	105	0.66 - 24.08	32 - 96
15	B	350	0.1	348	2.13 - 17.03	81 - 100
16	B	350	0.1	651	0.75 - 11.82	49 - 94
17	B	400	0.1	105	2.77 - 19.44	77 - 99
18	B	400	0.1	348	2.15 - 17.31	91 - 100
19	B	400	0.1	651	0.83 - 25.61	75 - 100
20	C	350	0.1	90	1.59 - 111.98	13 - 99
21	C	350	0.1	360	0.46 - 29.08	3 - 75
22	C	400	0.1	110	1.32 - 58.00	11 - 76
23	C	400	0.1	340	0.41 - 17.21	9 - 72
24	C	400	0.1	810	0.18 - 7.76	4 - 64
25	C	450	0.1	110	1.36 - 60.81	24 - 92
26	C	495	0.1	115	1.49 - 55.99	36 - 92
27	C	540	0.1	115	1.37 - 47.99	47 - 98
28	C	590	0.1	110	1.25 - 67.83	24 - 100

+ Trägergas N_2, bei allen übrigen Versuchen H_2

++ Edukt DME, Druck und Umsatz gelten hier für DME, W/F auf Kohlenstoff bezogen

Die Tabellen mit den Ergebnissen der Versuchssreihen 1 bis 28 können am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität eingesehen werden /55/.

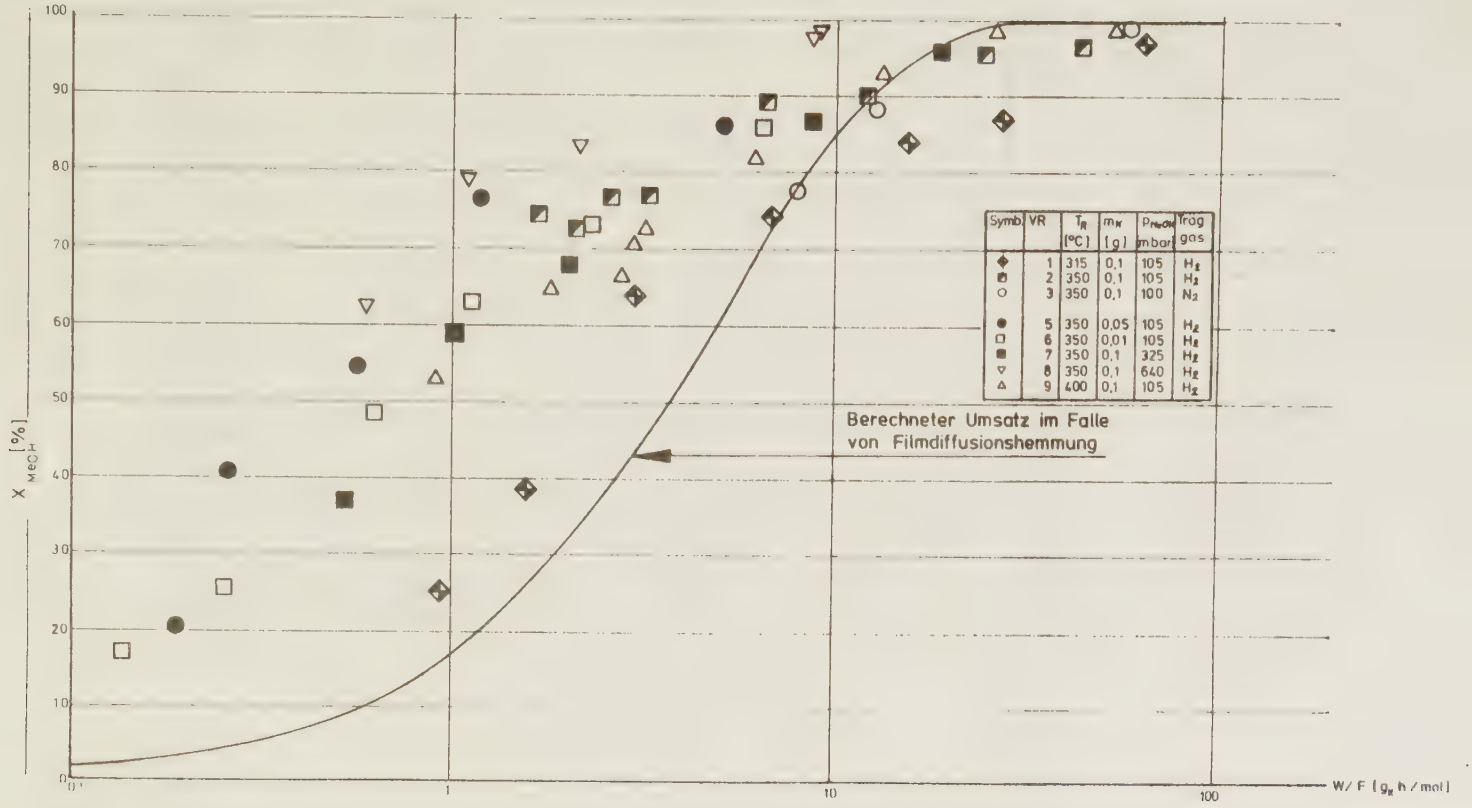

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,1
1
10
100
X_{MeOH} [%]
W/F [g_K h / mol]
Symb. | VR | T_R [°C] | m_K [g] | p_{MeOH} mbar | Trägergas
1 | 315 | 0,1 | 105 | H_2
2 | 350 | 0,1 | 105 | H_2
3 | 350 | 0,1 | 100 | N_2
5 | 350 | 0,05 | 105 | H_2
6 | 350 | 0,01 | 105 | H_2
7 | 350 | 0,1 | 325 | H_2
8 | 350 | 0,1 | 640 | H_2
9 | 400 | 0,1 | 105 | H_2
Berechneter Umsatz im Falle von Filmdiffusionshemmung

Abb 11

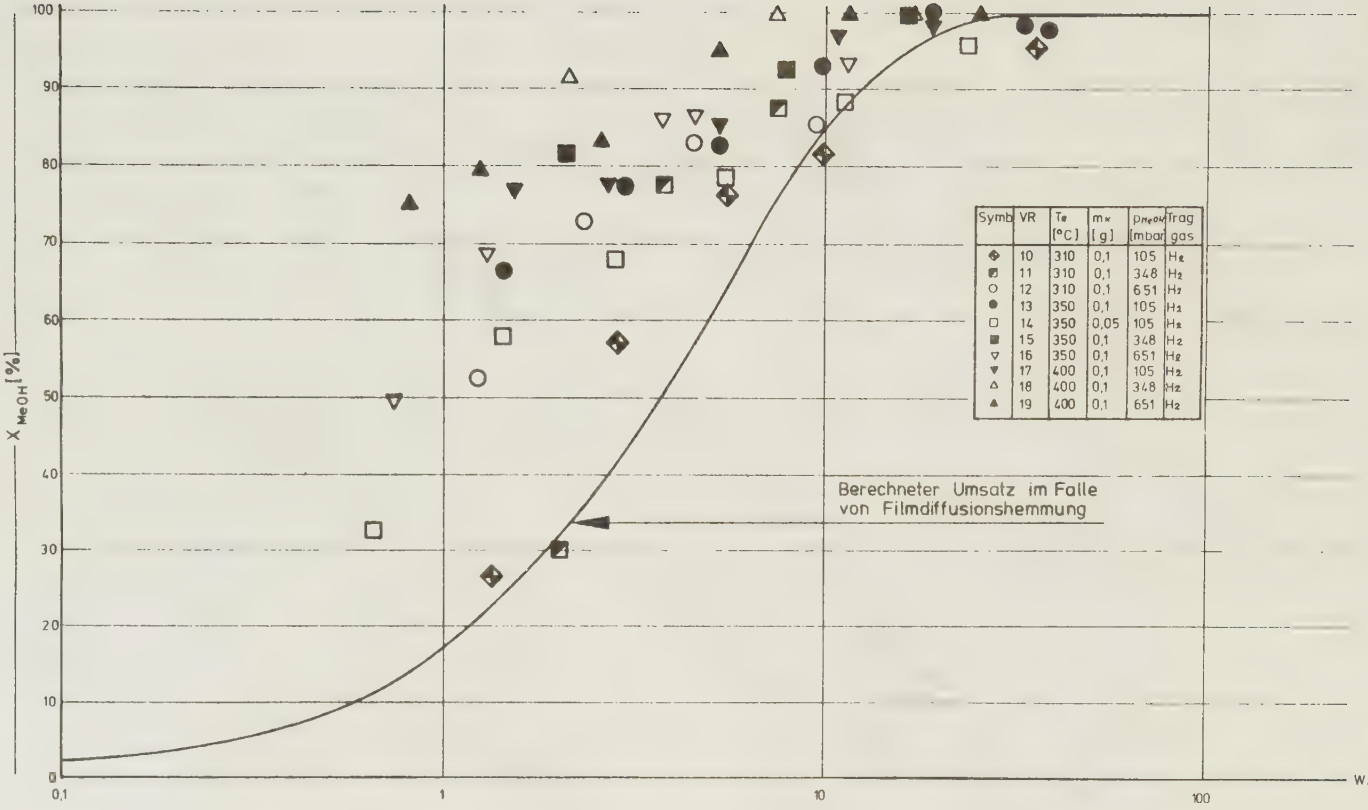


Abb. 12
Geschwindigkeit der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an Katalysator B

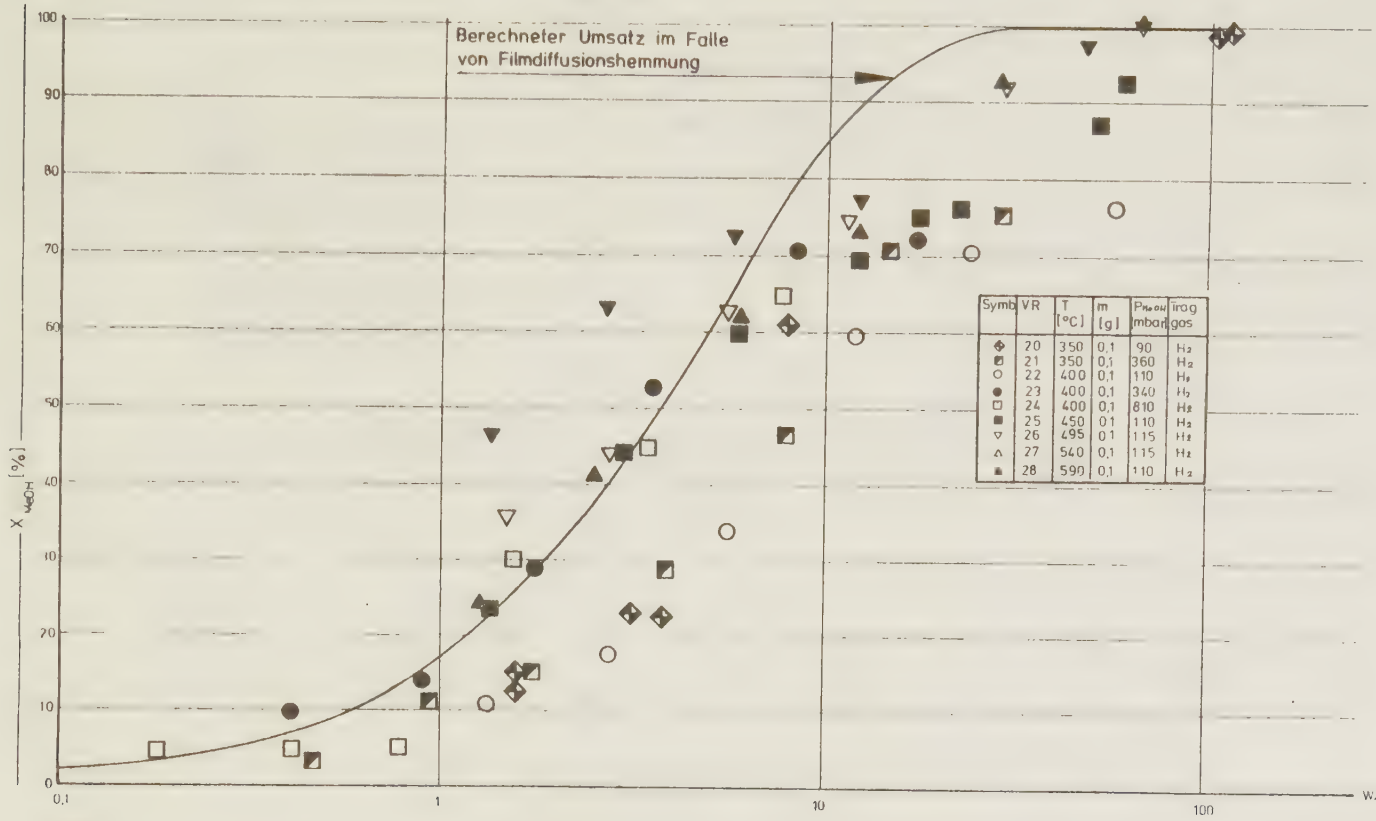

Berechneter Umsatz im Falle
von Filmdiffusionshemmung
Symb VR T [°C] m [g] P_{H_2O} mbar Trag gas
20 350 0,1 90 H_2
21 350 0,1 360 H_2
22 400 0,1 110 H_2
23 400 0,1 340 H_2
24 400 0,1 810 H_2
25 450 0,1 110 H_2
26 495 0,1 115 H_2
27 540 0,1 115 H_2
28 590 0,1 110 H_2
X_{MeOH} [%]
W/F [g_{kat} h/mol]

Abb 13

die Ergebnisse mit den an Katalysator A erhaltenen, so ist kein Aktivitätsunterschied im Rahmen der Meßgenauigkeit festzustellen.

Katalysator C (Abbildung 13) zeigt eine signifikant geringere Aktivität als die Katalysatoren A und B. Der Umsatz steigt hier zunächst bis zu einer modifizierten Verweilzeit W/F = 1 h g_K/mol_{MeOH} einen sehr langsamen Anstieg, danach knickt die Kurve nach oben ab und steigt deutlich schneller an. Bei diesem Katalysator wird mit Ausnahme der Versuchsreihen 20 (350°C, 90 mbar) /55/ und 28 (590°C, 110 mbar) /55/ mit steigender Reaktionstemperatur eine Zunahme der Aktivität beobachtet, wenngleich diese Zunahme möglicherweise nicht außerhalb des Meßfehlers liegt. Da der Anstieg jedoch stetig ist und ohne Ausnahme, wird er für signifikant gehalten.

Die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol wird durch die Gleichung

$$r_{MeOH} = k\ f(C_j)\ \exp(-E_A/RT) \qquad (34)$$

beschrieben. Betrachtet man die Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten r^o_{MeOH}, so sind die Konzentrationen der Produkte noch vernachlässigbar klein, so daß die Anfangsumsetzungsgeschwindigkeit nur von der Anfangsmethanolkonzentration, der Konzentration der für die Umsetzung aktiven Zentren und der Reaktionstemperatur abhängen sollten. Also können diese Einflüsse ermittelt werden, indem man zwei der Parameter konstant hält und den dritten variiert. In diesem Falle kann allerdings nur ein Trend ermittelt werden, da die Aktivität der Kontakte nicht konstant gehalten werden konnte.

Tab. 6: Beeinflussung der Anfangsumsetzungsgeschwindigkeit r^{o}_{MeOH} durch den Methanolanfangspartialdruck p^{o}_{MeOH}

Bedingungen	Versuchsreihe	p^{o}_{MeOH} (mbar)	r^{o}_{MeOH} (mol/h g_K)
Kontakt A,	2	105	0.427
T_R = 350°C	7	325	0.685
W = 0.1 g	8	640	1.05
Kontakt B,	10	105	0.191
T_R = 310°C	11	348	0.144
W = 0.1 g	12	651	0.426
Kontakt B,	13	105	0.455
T_R = 350°C	15	348	0.380
W = 0.1 g	16	651	0.653
Kontakt B,	17	105	0.278
T_R = 400°C	18	348	0.423
W = 0.1 g	19	651	0.904
Kontakt C,	22	110	0.083
T_R = 400°C	23	340	0.220
W = 0.1 g	24	810	0.222

In der Tabelle 6 sind die Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten

$$r^{o}_{MeOH} = (\Delta X/\Delta(W/F))^{o} \qquad (35)$$

und der Methanolanfangspartialdruck zusammengefaßt. Man stellt eine Zunahme der Umsetzungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Anfangspartialdruck von Methanol fest. Wegen der Streuung der Ergebnisse kann jedoch keine Aussage über die Art der Abhängigkeit gemacht werden.

Die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von der Reaktionstemperatur wird durch eine scheinbare Aktivierungsenergie beschrieben, die nach dem Arrhenius-Ansatz zwischen Umsetzungsgeschwindigkeit und Reaktionstemperatur ermittelt wurde. Weil zur Berechnung Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten verwendet wurden, kann bei gleichen Bedingungen der Term $f(C_j)$ von Gleichung (34) als konstant angenommen werden. Dann gilt

$$r^{o}_{MeOH} = k' \exp(-E_A/RT) \qquad (36)$$

In der Tabelle 7 sind die Daten für die Untersuchung der Beeinflussung der Anfangsumsetzungsgeschwindigkeit durch die Reaktionstemperatur zusammengefaßt. Auch hier ist wegen der Streuung der Meßergebnisse eine sichere Aussage unmöglich. Jedoch lassen sich die Ergebnisse an Katalysator A, Katalysator B (651 mbar Methanolanfangspartialdruck) und Katalysator C (ohne die Versuchsreihen 20 und 28) nach dem Arrhenius-Ansatz beschreiben. Dabei ergeben sich scheinbare Aktivierungsenergien von 30.4 kJ/mol, 27,2 kJ/mol und 45.3 kJ/mol.

Tab. 7: Beeinflussung der Anfangsumsetzungsgeschwindigkeit r^{o}_{MeOH} durch die Reaktionstemperatur T_R

Bedingungen	VR	T_R (°C)	r^{o}_{MeOH} (mol/h q_K)	$1000/T_R$ (K^{-1})	$\ln(r^{o}_{MeOH})$
Kontakt A,	1	315	0.266	1.70	-1.32
p^{o}_{MeOH}=105 mbar,	2	350	0.427	1.61	-0.85
W = 0.1 g,	9	400	0.589	1.49	-0.53
E_A=30.4 kJ/mol					
Kontakt B,	10	310	0.191	1.72	-1.66
p^{o}_{MeOH}=105 mbar,	13	350	0.455	1.61	-0.79
W = 0.1 g	17	400	0.278	1.49	-1.28
Kontakt B,	11	310	0.144	1.72	-1.94
p^{o}_{MeOH}=348 mbar,	15	350	0.380	1.61	-0.97
W = 0.1 g	18	400	0.423	1.49	-0.86
Kontakt B,	12	310	0.426	1.72	-0.85
p^{o}_{MeOH}=651 mbar,	16	350	0.653	1.61	-0.43
W = 0.1 g,	19	400	0.904	1.49	-0.10
E_A=27.2 kJ/mol					
Kontakt C,	20+	350	0.082	1.61	-2.50
p^{o}_{MeOH}=100 mbar	22	400	0.083	1.49	-2.49
W = 0.1 g,	25	450	0.176	1.38	-1.74
E_A=45.3 kJ/mol	26	495	0.242	1.30	-1.42
	27	540	0.343	1.23	-1.07
	28+	590	0.192	1.16	-1.65

+) Diese Werte wurden bei der Berechnung der Aktivierungsenergie nicht berücksichtigt

Tab. 8: Beeinflussung der Anfangsumsetzungsgeschwindigkeit r^{o}_{MeOH} durch das Si/Al-Verhältnis der Katalysatoren

Bedingungen	VR	Si/Al	n_{H-Z} (mol/g_K)	r^{o}_{MeOH} (mol/h
T_R = 350°C,	2	52	$9.9\ 10^{-5}$	0.427
p^{o}_{MeOH}=105 mbar,	13	114	$4.1\ 10^{-5}$	0.455
W = 0.1 g	20	462	$8.8\ 10^{-6}$	0.082
T_R = 400°C,	9	52	$9.9\ 10^{-5}$	0.589
p^{o}_{MeOH}=105 mbar,	17	114	$4.1\ 10^{-5}$	0.278
W = 0.1 g	22	462	$8.8\ 10^{-6}$	0.083

In der Tabelle 8 sind die Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten von Methanol gegen das Si/Al-Verhältnis bzw. die Konzentration saurer Zentren aufgetragen. Aus den Ergebnissen läßt sich ablesen, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit mit sinkendem Si/Al-Verhältnis bzw. steigender Konzentration saurer Zentren zunimmt. Allerdings sind auch hier wegen der Meßwertstreuung keine eindeutigen Aussagen möglich, so ist bei 350°C die Umsetzungsgeschwindigkeit an Kontakt A (Si/Al = 52) und B (Si/Al = 114) gleich, bei 400°C ist die Umsetzungsgeschwindigkeit an Kontakt A größer als an B.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse ergibt folgendes Bild:

1.) Mit Erhöhung des Methanolanfangspartialdrucks nimmt die Methanolanfangsumsetzungsgeschwindigkeit zu, jedoch kann die Abhängigkeit wegen der schwankenden Aktivität der Kontakte nicht quantifiziert werden.

2.) Die Reaktionstemperatur hat an Katalysator A und B oberhalb 350°C keinen signifikanten Einfluß mehr auf die Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol. An dem deutlich weniger aktiven Katalysator C dehnt sich der Bereich, in dem die Reaktionstemperatur Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit hat, bis 540°C aus. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien für die Umsetzung von Methanol aus den Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten ergibt im Temperaturbereich von 310°C bis 350°C für Katalysator A und B etwa den gleichen Wert von 30 kJ/mol, für den weniger aktiven Katalysator C wird im Temperaturbereich von 400°C bis 540°C ein höherer Wert von 45.3 kJ/mol gefunden.

3.) Die Katalysatoren A und B zeigen keine signifikanten Aktivitätsunterschiede, obwohl von der Konzentration der sauren Zentren her der Kontakt A aktiver sein sollte; dies gilt auch, wenn die bei der Berechnung der Konzentration der sauren Zentren von Kontakt B getroffenen Annahme über den Austauschgrad falsch sein sollte. Der Kontakt C mit der geringsten Konzentration saurer Zentren zeigt dann eine deutlich geringere Aktivität als die Katalysatoren A und B. Dieses Ergebnis wird auch durch die Untersuchung der Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten bestätigt, soweit das im Rahmen der Meßgenauigkeit möglich ist.

Diese drei Ergebnisse ließen sich erklären, wenn die Reaktion im Grenzgebiet zwischen Filmdiffusion und Porendiffusion oder Reaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt stattfindet. Diese Hypothese wird hier geprüft.

Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Kontaktaktivität ist es nicht sinnvoll, die Überprüfung an-

hand von Kriterien, wie z.B. von Mears /56/, durchzuführen. Die Integration eines Modells erster Ordnung für den Massentransport durch den Film sollte jedoch eine Abhängigkeit des Umsatzes von der modifizierten Verweilzeit ergeben, die mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden kann.

Wie schon im Kapitel 3. berichtet, wurde die Katalysatorschüttung mit Quarz der Körnung < 0.35 mm verdünnt, um einer Verstopfung der Schüttung vorzubeugen. Beim Entfernen des Kontakts nach der Durchführung der Versuche wurde beobachtet, daß das Kontaktpulver durch das Verkoken zu kleinen, instabilen Krümeln zusammengebacken war. Dies läßt vermuten, daß das Katalysatorpulver auch schon bei der Reaktion zu solchen Aggregaten zwischen den Quarzkörnern zusammengebacken war, die bei der Berechnung als zusammenhängendes Teilchen behandelt werden müssen. Für die Berechnung wird deshalb angenommen, daß die Katalysatorkrümel zwischen den Quarzkörnern etwa gleich groß wie diese und kugelförmig sind. Die Quarzkörper hatten einen Durchmesser von 0.35 mm. Die Berechnung wird für den Fall kleiner Strömungsgeschwindigkeiten, bei dem die Filmdiffusionshemmung am größten sein sollte, vorgenommen. Weitere Bedingungen sind eine Reaktionstemperatur von 400°C und ein MeOH-Druck von 100 mbar. Der niedrigste normalerweise eingestellte Volumenstrom durch die Schüttung betrug etwa 0.5 Nl/h. Unter den vorgenannten Bedingungen ergibt sich daraus eine Reynoldzahl $Re = 2.4 \cdot 10^{-3}$. Diese Zahl ist für Gase sehr niedrig, so daß keine Korrelation zwischen der Reynoldszahl und dem j_D-Faktor für diese Strömungsbedingungen gefunden wurde (vgl. /50,51/). Petrovic und Thodos /52/ haben für Reynoldszahlen Re im Bereich von $3 < Re < 2000$ die folgende Beziehung angegeben:

$$j_D = \frac{0.357}{\varepsilon \; Re^{0.359}} \qquad (37)$$

Diese Beziehung ergibt für kugelförmige Teilchen (ε = 0.37) unter Versuchsbedingungen einen j_D-Faktor von 8.4.

Hougen /53/ hat für Reynoldszahlen Re > 190 eine Beziehung gefunden (vgl. Lit. /51/, S. 145, Abbildung 3.2.a-1, Kurve 8). Extrapoliert man auch diese Kurve bis auf Re = 2.4 10^{-3}, so erhält man einen j_D-Faktor von ungefähr 45.

Schon dieser Unterschied zeigt die Problematik dieser Extrapolationen auf. Für die weitere Berechnung wird j_D = 45 verwendet, weil j_D proportional zum Stoffübergangskoeffizienten k_c ist und so die größtmögliche Stoffübergangsgeschwindigkeit erhalten wird. Nach Einsetzen der Werte erhält man für den Stoffübergangskoeffizienten k_c den Wert 5.66 cm/s. Nach Integration und Umrechnung auf die entsprechenden Dimensionen erhält man die in den Abbildungen 11 bis 13 eingezeichneten Kurven. Diese decken sich im Bereich modifizierter Verweilzeiten W/F > 10 h g_K/mol_{MeOH}, was Volumenströmen Q < 2.5 Nl/h entspricht, an Kontakt A und B sehr gut, allerdings liegen die Umsätze hier bei 100%, so daß die Aussagekraft nur gering ist. Für diese Bedingungen war gerechnet worden. Im Bereich W/F < 10 liegen die Meßpunkte oberhalb der berechneten Kurve.
Man kann k_c auch nach folgender Gleichung berechnen:

$$k_c' = \frac{D_{MeOH/H_2}}{\delta'_{eff}} \qquad (38)$$

Unter der Annahme, daß unter den Bedingungen dieser Arbeit $\delta_{eff} = d_p$ ist, ergibt sich k_c = 54 cm/s. Die

Integration ergibt vollständigen Umsatz im gesamten untersuchten Bereich. Nimmt man die berechneten Kurven als Begrenzung eines Bereiches, in dem die Geschwindigkeit des Stofftransports durch den Film geschwindigkeitsbestimmend ist, so liegen die Meßergebnisse sämtlich in diesem Bereich. Die Umsätze an Katalysator C liegen in fast allen Fällen unterhalb der für k_c = 5,66 cm/s berechneten Kurve, also im nicht diffusionsgehemmten Teil.

Diese Berechnungen zeigen trotz aller anzubringenden Vorbehalte, daß die Bedingungen der Versuche wahrscheinlich in dem Bereich liegen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport durch den Film begrenzt wird. In der Tabelle 9 sind die Bedingungen und Ergebnisse der gerade vorgestellten Berechnungen enthalten.

Tab. 9: Für die Ermittlung des Stofftransports durch den Film am Katalysator zugrundegelegten Größen

Größe	Betrag	Größe	Betrag
d_P	$3.5\ 10^{-2}$ cm	M^+	5 g/mol
O	90 cm^2/g_K	Re	$2.4\ 10^{-3}$
m_K	0.1 g	ρ_g	$9.1\ 10^{-5}$ g/cm^3
Q^O	0.139 Ncm^3/s	$D_{MeOH/H_2,400^oC}$	1.88 cm^2/s
T_R	400°C	Sc	0.94
p^O_{MeOH}	100 mbar	j_D(Lit. /52/)	8.4
d_R	0.6 cm	j_D(Lit. /53/)	45
G	$1.1\ 10^{-5}$ g/s cm^2	k_c(Lit. /53/)	5.66 cm/s
μ^+_{Mix}	$160\ 10^{-6}$ g/s cm	k'_c	53.7 cm/s

+ Dieser Wert wurde für eine Gaszusammensetzung 10 V% MeOH in 90 V% H_2 berechnet

Zusätzlich zu den oben angeführten Berechnungen wurden auch experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um die Hypothese, daß die Reaktion zumindest teilweise filmdiffusionsgehemmt sei, zu untermauern. Das übliche Experiment ist, bei sich ändernder Katalysatoreinwaage und sonst gleichen Bedingungen, eine konstante modifizierte Verweilzeit einzustellen, um die dann erhaltenen Umsätze zu vergleichen. Es basiert darauf, daß wegen der bei der größeren Katalysatoreinwaage größeren Strömungsgeschwindigkeit der Filmdiffusionswiderstand geringer wird, so daß sich der Umsatz erhöhen sollte.

Durchgeführt wurden zu diesem Zweck die Versuchsreihen 6 (0.01 g_K), 5 (0.05 g_K) und 2 (0.1 g Katalysatoreinwaage) /55/ an Katalysator A sowie an Katalysator B die Versuchsreihen 14 (0.05 g_K) und 13 (0.1 g Katalysatoreinwaage) /55/ bei 350°C und 105 mbar MeOH-Druck. Bei beiden Katalysatoren wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Änderung der Methanolumsetzungsgeschwindigkeit festgestellt. Dieses Ergebnis scheint gegen eine Hemmung der Umsetzungsgeschwindigkeit durch die Filmdiffusion zu sprechen.

4.3.1. Abhängigkeit der Produktverteilung von der modifizierten Verweilzeit W/F

Ziel dieser Arbeit war es, die Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis der Katalysatoren und die Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Dazu wurden jeweils Versuchsreihen durchgeführt, bei denen bei sonst konstanten Bedingungen die modifizierte Verweilzeit W/F verändert wurde. Hier wird anhand der Versuchsreihe 2 (T_R = 350°C, p^o_{MeOH} = 105 mbar, W = 0.1 g) an Katalysator A die Beeinflussung der Produktverteilung durch die modifizierte Verweilzeit W/F dargestellt (Abbildung 14). Wegen der schon vorher

angesprochenen Vielzahl der gebildeten Produkte wurden diese zu den Gruppen Dimethylether (DME), Paraffine, C_2 - C_5-Olefine, C_6 - C_8-Olefine, Isocyclen und Aromaten zusammengefaßt. Diese Zusammenfassung orientiert sich an den Vorschlägen von Chang und Silvestri /5/.

Dimethylether ist nach den in Kapitel 1.2. beschriebenen Reaktionsmechanismen Folgeprodukt von Methanol. Der Verlauf seiner Ausbeute mit der modifizierten Verweilzeit W/F zeigt ein Maximum von knapp unter 80%, danach fällt die Ausbeute wieder vollständig ab. Dieser Verlauf weist Dimethylether in Übereinstimmung mit den geschilderten Reaktionsmechanismen als Zwischenprodukt aus.

Dimethylether reagiert nach den Reaktionsmechanismen weiter zu den C_2 - C_5-Olefinen, deren Ausbeute zunächst bis zu W/F = 10 h g_K/mol steil ansteigt und dann einen konstanten Wert annimmt. Die kurzkettigen Olefine zeigen also nicht das Verhalten eines Zwischenproduktes, was nach den Reaktionsmechanismen zu erwarten gewesen wäre. Zu demselben Ergebnis kamen auch Chang et al. /38/ bei einem Methanolanfangspartialdruck von 40 mbar und einer Reaktionstemperatur von 370°C.

Die nächsten Folgeprodukte sind nach den Ausführungen im Kapitel 1.2. die C_6 - C_8-Olefine und die Isocyclen. Beide Ausbeuten zeigen bei kurzen modifizierten Verweilzeiten eine schnelle Zunahme bis zu einem Maximum, um danach wieder langsam abzunehmen. Sie verhalten sich also wie Zwischenprodukte, was zu erwarten war.

Die Aromaten sind Endprodukte, was sich durch die stetige Zunahme mit der modifizierten Verweilzeit zeigt und ebenfalls im Einklang mit den in Kapitel 1.2.

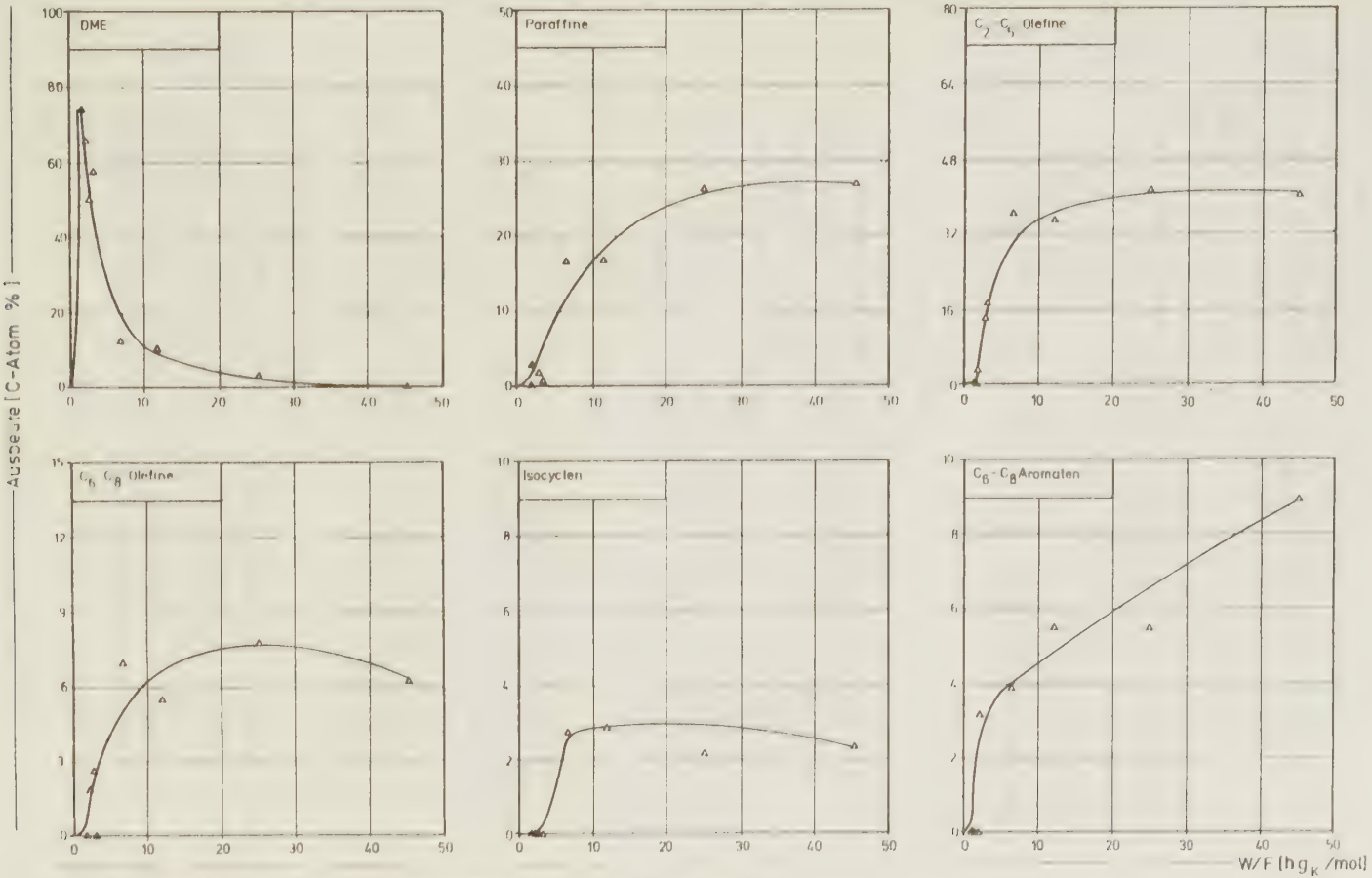


Abb 14 Beeinflussung der Produktverteilung durch die modifizierte Verweilzeit W/I

Kat.A, VR2, $T_R = 350°C$, $p°_{MeOH} = 105$ mbar, $m_K = 0{,}1$g

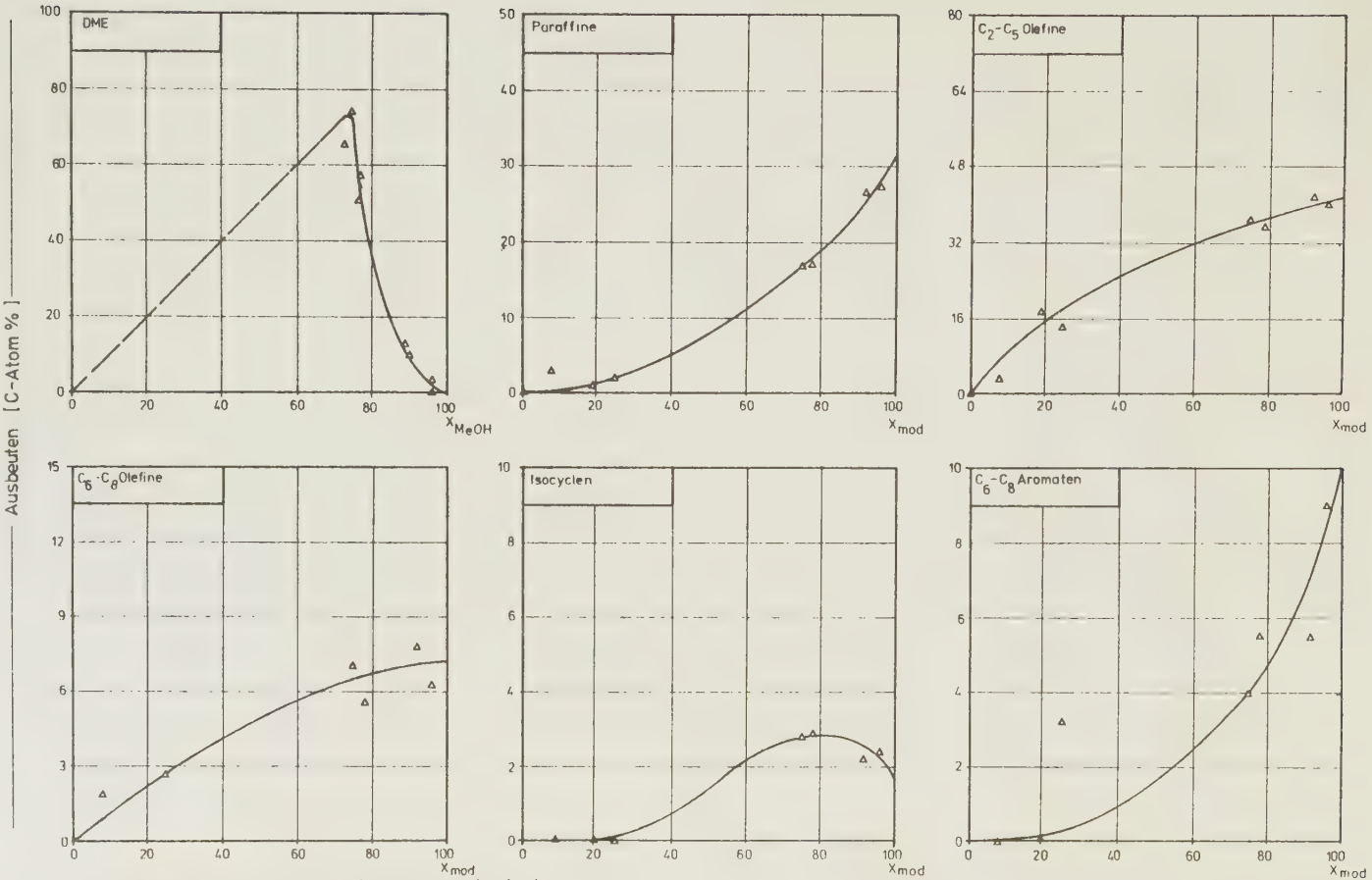


Abb 15 Beeinflussung der Produktverteilung durch den Umsatz
Kat A, VR 2, T_R = 350 °C, p°_{MeOH} = 105 mbar, m_K = 0,1g

besprochenen Reaktionsmechanismen steht. Gleiches gilt auch für die Paraffine, deren Ausbeute allerdings mit zunehmender modifizierter Verweilzeit nach einem schnellen Anstieg bei kleinem W/F ähnlich wie bei den C_2 - C_5-Olefinen einen konstanten Wert erreicht. Dies wurde ebenfalls von Chang et al. /38/ bei den schon angegebenen Bedingungen beobachtet.

4.3.2. Beeinflussung der Produktverteilung durch den Umsatz

Wie schon in Kapitel 2. erläutert, wird die Produktverteilung in Abhängigkeit vom Eduktenumsatz X_{Ed} bzw. modifizierten Umsatz X_{mod} an Methanol und Dimethylether untersucht, weil dann ein von der Aktivität des Kontakts unabhängiges Maß für den Reaktionsfortschritt erhalten wird. In diesem Abschnitt wird die Beeinflussung der Produktverteilung durch den Umsatz anhand der Versuchsreihe 2 untersucht, so daß man die Unterschiede zu der im vorigen Abschnitt vorgestellten Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit beobachten kann. Die Daten sind in der Abbildung 15 aufgetragen.

Die Ausbeute an Dimethylether ist gegen den Methanolumsatz aufgetragen. Sie steigt zunächst auf der Bilanzgeraden bis zu einem Umsatz von 73% an, um dann wieder vollständig abzufallen. Liederman et al. /37/ haben gezeigt, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Methanol und Dimethylether schnell einstellt. Bei den Bedingungen der hier durchgeführten Untersuchungen (T_R = 350°C) wäre ein Gleichgewichtsumsatz von etwa 84% zu erwarten, erreicht wurden jedoch nur 73%. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht wird. Deshalb wurde unter der Voraussetzung, daß die

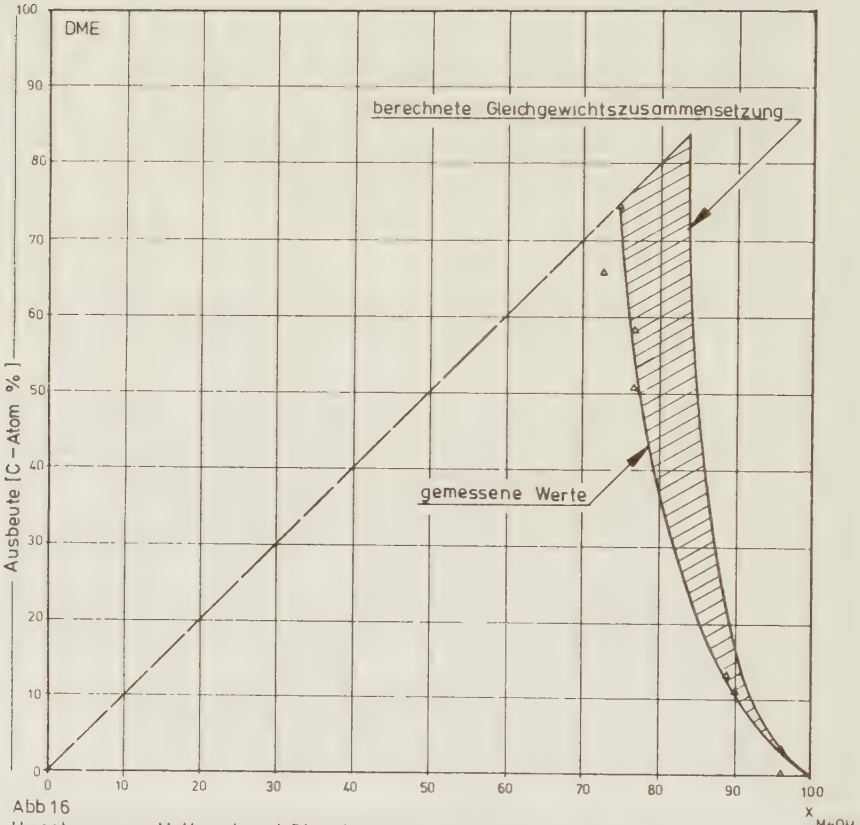


Abb 16
Umsetzung von Methanol und Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen
Vergleich zwischen den Meßwerten und der Gleichgewichtskurve
VR 2, Kat A, $T_R = 350°C$, $p^{\circ}_{MeOH} = 105$ mbar, $m_K = 0{,}1$g

gebildeten Kohlenwasserstoffe die Gleichgewichtseinstellung nicht beeinflussen, die Ausbeute an Dimethylether bei der Weiterreaktion von Methanol zu Kohlenwasserstoffen im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet und mit den Ergebnissen der Versuchsreihe 2 in der Abbildung 16 verglichen. Die gemessenen Dimethyletherausbeuten liegen deutlich un-

terhalb der Werte, die im thermodynamischen Gleichgewicht erhalten werden müßten. In der Abbildung 16 ist der Unterschied zwischen der Gleichgewichtsausbeute und der gemessenen Ausbeute chraffiert, der Unterschied ist umso größer, je größer die Konzentration an Dimethylether ist. Bei 400°C ist der Unterschied noch größer. Offenbar reagiert Dimethylether schneller ab, als er nachgebildet wird.

Die Ausbeute der C_2 - C_5-Olefine steigt mit zunehmendem modifiziertem Umsatz stetig an, also verhalten sich die C_2 - C_5-Olefine wie schon bei der Untersuchung der Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit (vgl. Kapitel 4.3.2.) wie Endprodukte. Nach den in Kapitel 1.2. referierten Reaktionsmechanismen sollten jedoch die kurzkettigen Olefine Zwischenprodukte sein. Diese Diskrepanz könnte möglicherweise daran liegen, daß der Abfall der Ausbeuten von Ethylen und Propen, der bei Zwischenprodukten nach dem Maximum folgen sollte, möglicherweise durch den Anstieg der C_4 - C_5-Olefinausbeuten überdeckt wird. Daher sind in der Abbildung 17 die Ausbeuten von Ethylen, Propen und 1 + i-Buten, das ist das C_4 - C_5-Olefin mit der höchsten Ausbeute, gegen den modifizierten Umsatz X_{mod} aufgetragen. Alle drei Olefine zeigen das gleiche Verhalten, nämlich einen stetigen Anstieg mit dem modifizierten Umsatz, der sie sämtlich als Endprodukte ausweist. Bei X_{mod} = 8% konnte kein 1 + i-Buten gefunden werden, weil dort sehr viel Dimethylether gebildet wurde, dessen Peak den von 1 + i-Buten überdeckte. Festzuhalten bleibt also, daß sich alle C_2 - C_5-Olefine wie Endprodukte verhalten.

Die C_6 - C_8-Olefinausbeuten nehmen in diesem speziellen Fall mit zunehmendem modifizierten Umsatz stetig zu, das steht im Widerspruch zu den bei der Untersu-

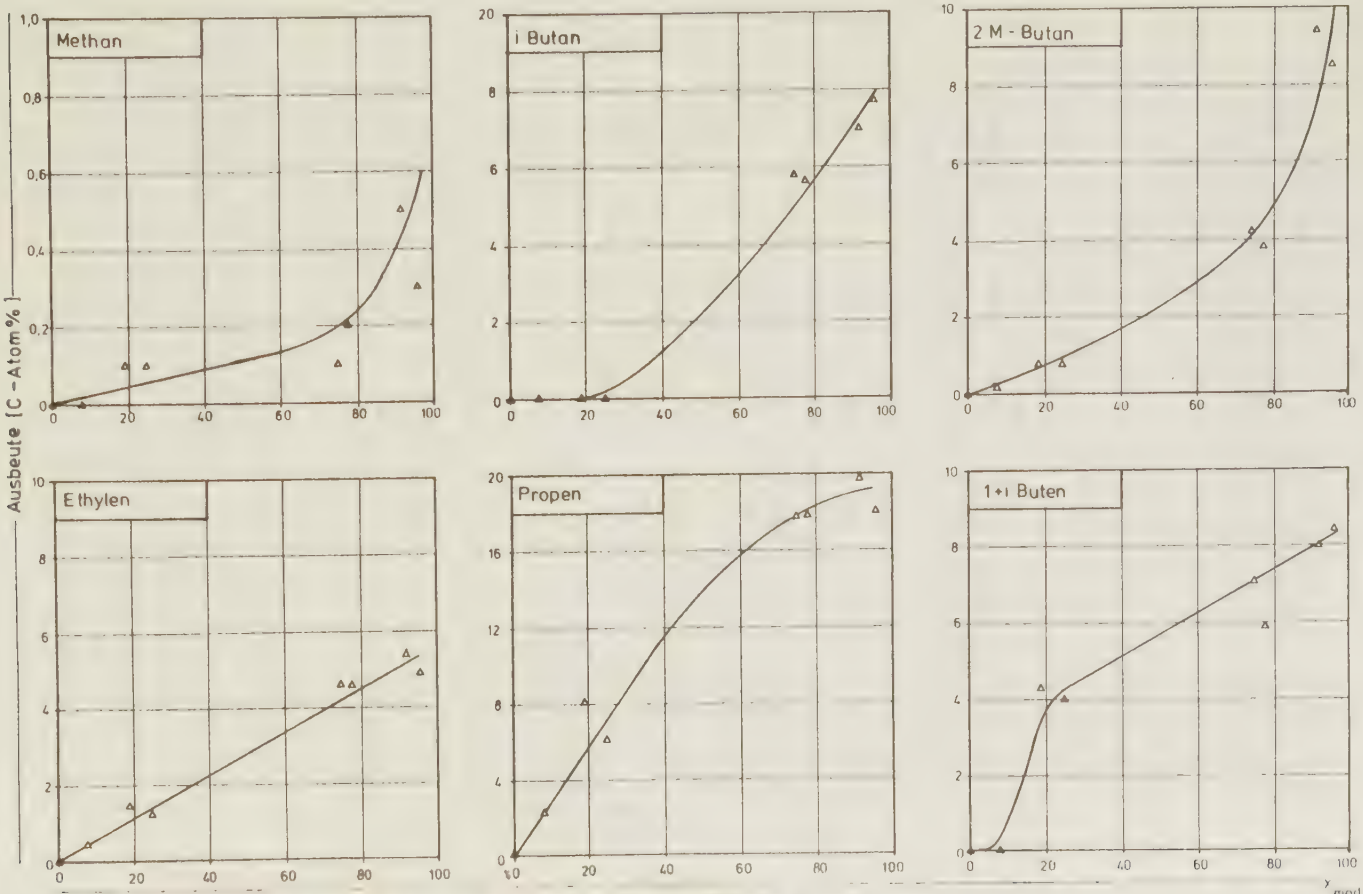


Abb 17 Beeinflussung der Ausbeuten einiger Produkte durch den modifizierten Umsatz X_{mod}
VR 2, Kat. A, $T_R = 350°C$, $p°_{MeOH} = 105$ mbar, $m_K = 0{,}1$g

chung des Einflusses der modifizierten Verweilzeit gefundenen Ergebnissen. Der Grund hierfür ist in dem anderen Maß für den Reaktionsfortschritt zu suchen. Dadurch wird die Lage der Meßpunkte so verzerrt, daß der Abfall der Ausbeute nicht mehr erkennbar ist.

Die Ausbeuten der isocyclischen Kohlenwasserstoffe hingegen durchlaufen mit steigendem modifiziertem Umsatz ein deutliches Maximum, sie verhalten sich also deutlich wie Zwischenprodukte. Durch die Verzerrung der Koordinate für den Reaktionsfortschritt wird in diesem Falle die Funktion als Zwischenprodukt deutlicher, als wenn gegen die modifizierte Verweilzeit W/F aufgetragen wird.

Die Ausbeuten der C_6 - C_8-Aromaten nehmen mit steigendem modifiziertem Umsatz zu, sie zeigen also wie bei der Untersuchung des Einflusses der modifizierten Verweilzeit W/F das Verhalten von Endprodukten.

Auch die Paraffine zeigen das Verhalten von Endprodukten. Auch für diese Gruppe soll, wie schon für die C_2 - C_5-Olefine, geprüft werden, ob auch die Komponenten im Einzelnen sich so wie die Gruppe als Ganzes verhalten. Dies geschieht anhand der in Abbildung 17 gegen den modifizierten Umsatz aufgetragenen Ausbeuten von Methan, i-Butan und 2 M-Butan. Auch die Abhängigkeit der Ausbeuten dieser Komponenten vom modifizierten Umsatz zeigt, daß diese Komponenten ebenfalls Endprodukte sind. Methan wurde deshalb ausgewählt, weil es stets gemeinsam mit der Bildung der kurzkettigen Olefine beobachtet wurde, i-Butan und 2 M-Butan sind die Paraffine mit den größten Ausbeuten. Festzuhalten bleibt auch in diesem Falle, daß die Zusammenfassung der Paraffine zu einer Gruppe zulässig ist.

4.3.3. Beeinflussung der Produktverteilung durch den Methanolanfangspartialdruck

Der Einfluß des Methanolanfangspartialdrucks auf die Produktverteilung kann aus den Ergebnissen der in der Tabelle 10 zusammengefaßten Versuchsreihen abgeleitet werden.

Tab. 10: Untersuchungen zum Einfluß des Methanolanfangspartialdrucks auf die Produktverteilung

Abbildung	18	19	20
Katalysator	A	B	B
T_R (°C)	350	350	400
W (g)	0.1	0.1	0.1
p^o_{MeOH} (mbar)	Versuchsreihe		
100	2	13	17
350	7	15	18
650	8	16	19

Sowohl an Katalysator A als auch an Katalysator B durchläuft die DME-Ausbeute ein Maximum mit steigendem Umsatz. Dabei scheinen die Ausbeuten mit steigendem Druck geringfügig zuzunehmen. Dieser Effekt tritt bei einem MeOH-Druck von 350 mbar verglichen mit 105 mbar noch nicht auf, jedoch liegt die DME-Ausbeute bei 650 mbar stets deutlich oberhalb der bei den niedrigeren Partialdrucken. Auch wenn dieser Effekt an der Fehlergrenze der Messungen liegt, so scheint er dennoch signifikant, da er in allen auswertbaren Versuchsreihen auftritt.

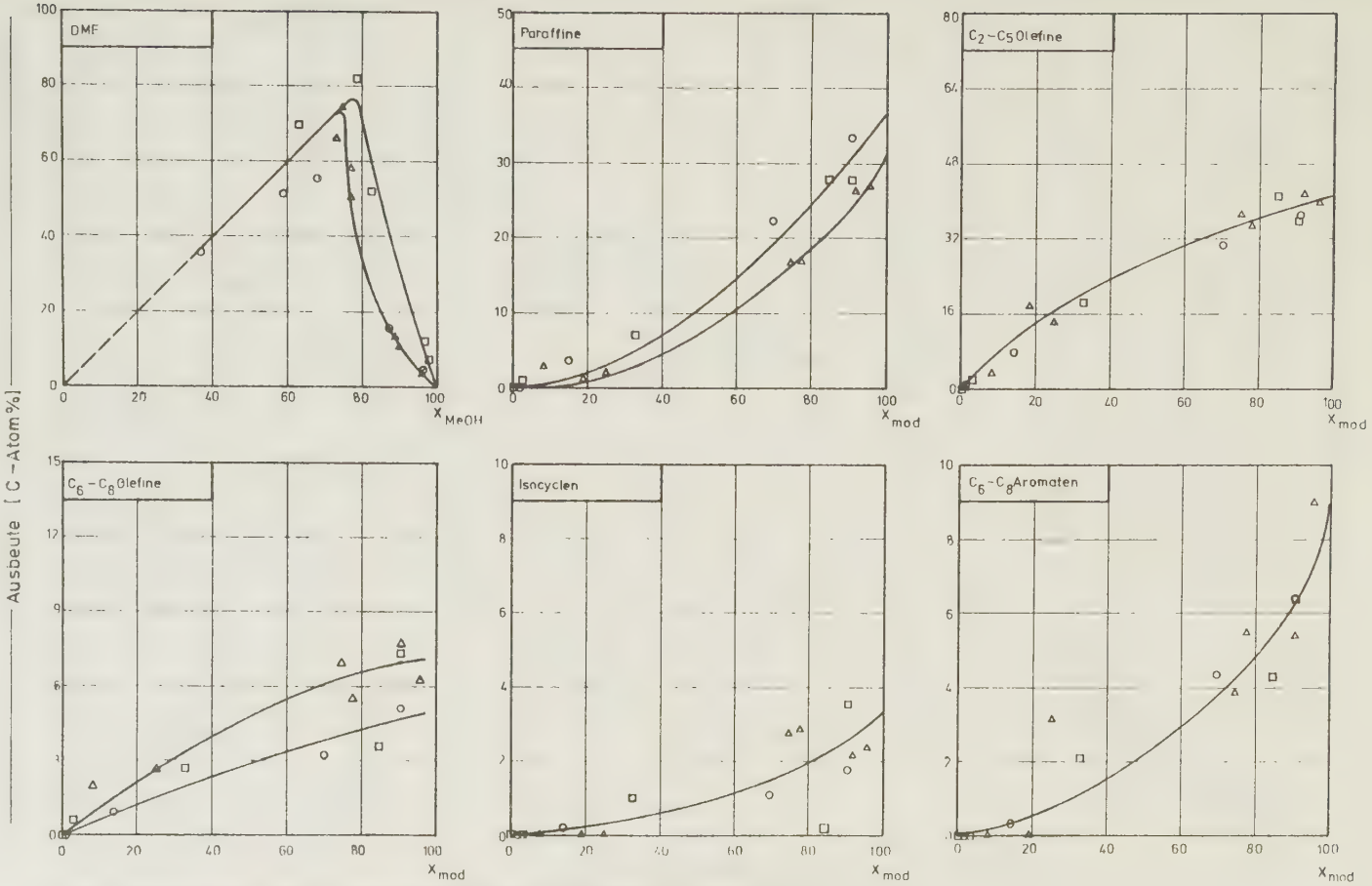


Abb 18 Beeinflussung der Produktverteilung durch den Methanolanfangspartialdruck
Kat A, m_K = 0,1g, T_R = 350 °C, △ VR 2 $p°_{MeOH}$ = 105 mbar, ○ VR 7 $p°_{MeOH}$ = 325 mbar, □ VR 8 $p°_{MeOH}$ = 640 mbar

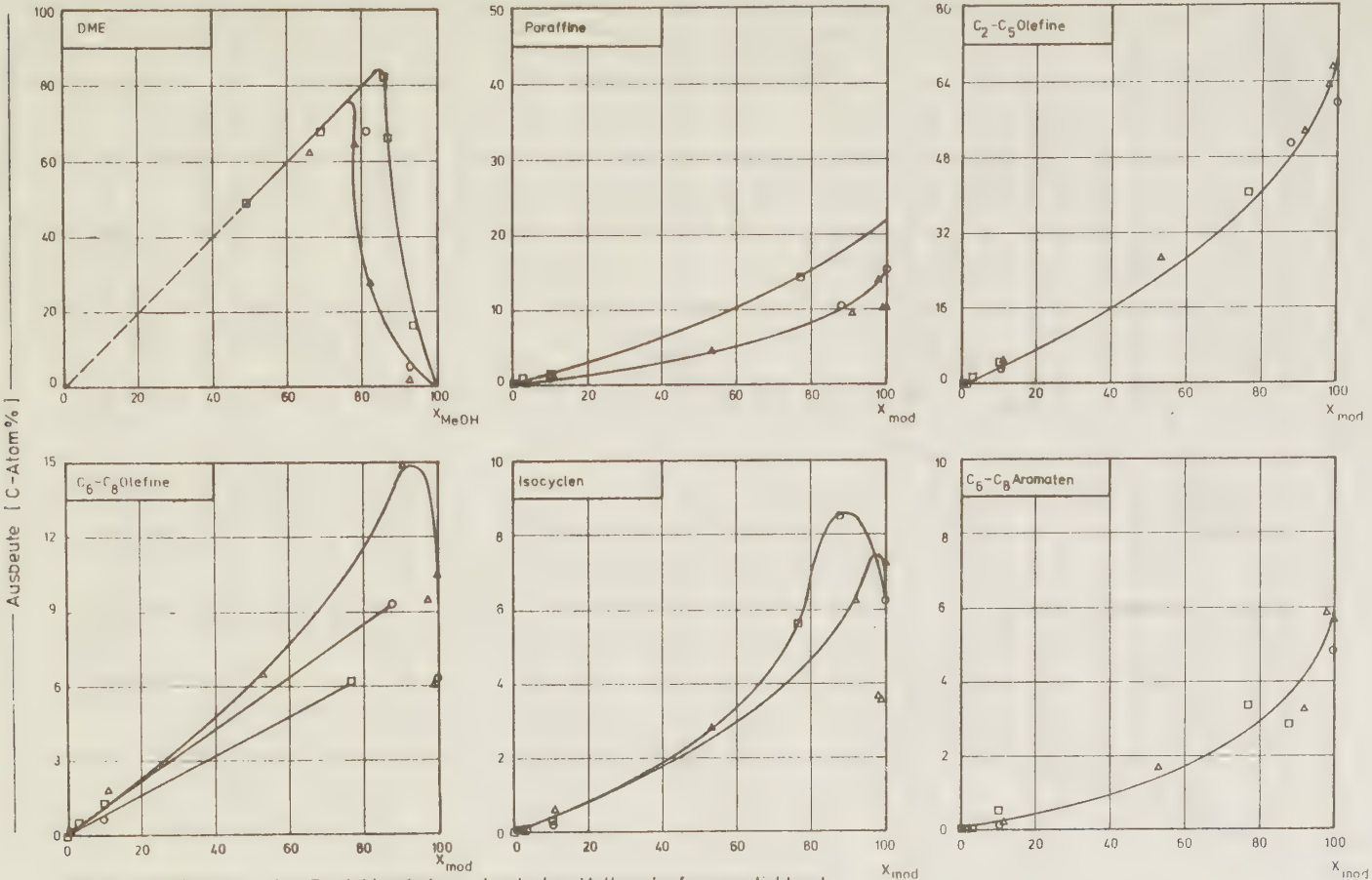


Abb 19 Beeinflussung der Produktverteilung durch den Methanolanfangspartialdruck
Kat B, m_K = 0,1g, T_R = 350 °C, △ VR 13 p°_{MeOH} = 105 mbar, ○ VR 15 p°_{MeOH} = 348 mbar, □ VR 16 p°_{MeOH} = 651 mbar

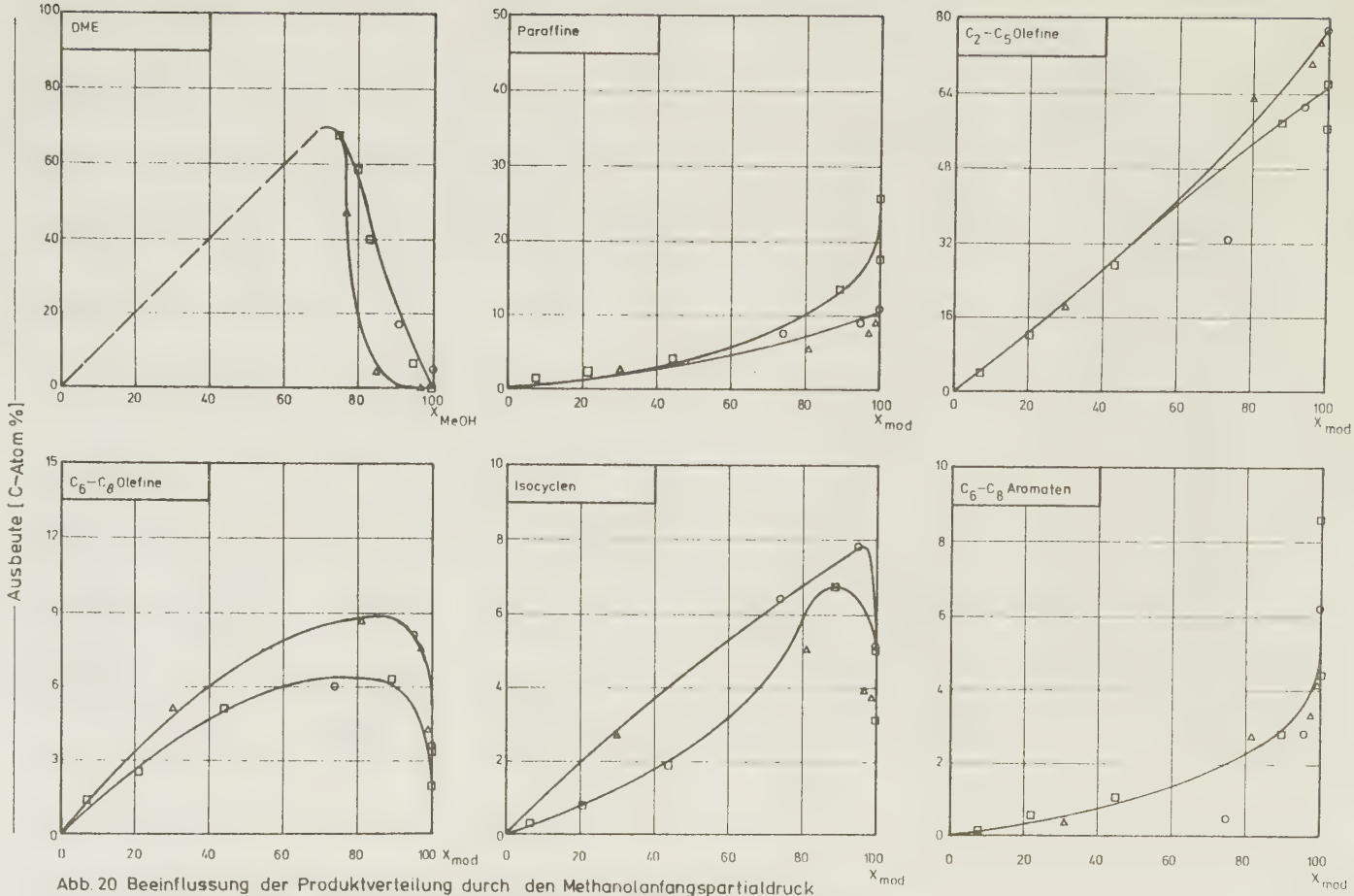


Abb. 20 Beeinflussung der Produktverteilung durch den Methanolanfangspartialdruck
Kat B, m_K = 0,1g, T_R = 400 °C, ▲VR 17 p°_{MeOH} = 105mbar, ○VR 18 p°_{MeOH} = 348mbar, □VR 19 p°_{MeOH} = 651 mbar

Bezüglich der Paraffine wird beobachtet, daß diese bei höherem MeOH-Anfangsdruck auch größere Ausbeuten erreichen, jedoch liegt diese Änderung stets innerhalb der Meßgenauigkeit. Auch ist kein Gang zu beobachten, so sind an Katalysator A die Ergebnisse bei 350 mbar und 650 mbar und an Katalysator B die bei 105 mbar und 350 mbar gleich.

Auch für die Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine gilt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Einfluß des MeOH-Anfangspartialdrucks feststellbar ist, allenfalls kann man bei hohem modifiziertem Umsatz eine Tendenz zu niedrigeren Ausbeuten mit höherem MeOH-Druck feststellen.

Die Ausbeuten der C_6 - C_8-Olefine zeigen bis zu modifizierten Umsätzen von 70% keine signifikante Beeinflussung durch den Methanolpartialdruck, darüber scheint jedoch die Ausbeute mit steigendem Methanolpartialdruck abzunehmen. Besonders deutlich wird dies an Katalysator B, an Katalysator A ist die Streuung der Meßdaten hierfür zu groß.

Ähnliches gilt für die isocyclischen Kohlenwasserstoffe. Auch in diesem Fall ist die Streuung der Meßdaten für Aussagen zu groß, an Katalysator B wird jedoch eine Zunahme der Ausbeuten mit steigendem MeOH-Druck beobachtet.

Die Ausbeute an Aromaten nimmt mit steigendem Umsatz stetig zu, ohne daß jedoch ein Einfluß des MeOH-Drucks beobachtet werden könnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß kein signifikanter Einfluß des MeOH-Partialdrucks auf die Produktverteilung festgestellt wurde. Als Tendenzen konnten bei modifizierten Umsätzen oberhalb 70% eine Zunahme

der Paraffin- und Isocyclenausbeuten sowie eine Abnahme der Olefinausbeuten mit steigendem Methanolanfangspartialdruck festgestellt werden. Die Aromatenausbeuten änderten sich hingegen nicht. Das Ausbeutemaximum von Dimethylether verschob sich mit steigendem Methanolpartialdruck zu einem höheren Umsatz.

Dieses Ergebnis widerspricht den von Chang et al. /38/ publizierten Daten. Sie fanden zwar bei 370°C und einem Methanolanfangspartialdruck von 40 mbar eine ähnliche Produktverteilung wie in dieser Arbeit, bei Erhöhen des Methanoldrucks stellten sie jedoch eine deutliche Abnahme der Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine zugunsten der Paraffine und Aromaten fest.

4.3.4. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung

In der Tabelle 11 sind die Versuchsreihen sowie deren Bedingungen zusammengestellt, die zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung benutzt werden können.

Tab. 11: Untersuchungen zum Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung

Abbildung	21	22	23
Katalysator	A	B	C
p^{o}_{MeOH} (mbar)	105	105	100
W (g)	0.1	0.1	0.1
Reaktionstemperatur (^{o}C)	Versuchsreihe		
310	1	10	-
350	2	13	20
400	9	17	22
450	-	-	25
495	-	-	26
540	-	-	27
595	-	-	28

Bis auf die Ergebnisse an Kontakt C zeigt sich mit steigender Reaktionstemperatur ein Abfall der Ausbeuten der Paraffine, so daß an den Kontakten A und B bei einem modifizierten Umsatz von etwa 95% die Paraffinausbeute bei 400^{o}C ca. 40% geringer ist als bei 310^{o}C. An Katalysator C wird bei Temperaturen von 350^{o}C bis 450^{o}C ebenfalls die oben geschilderte Abnahme der Paraffinausbeuten gefunden, bei den höheren Reaktionstemperaturen nimmt die Paraffinausbeute jedoch wieder deutlich zu und erreicht schließlich bei 590^{o}C 25%. Ein Blick auf die Tabellen /55/ zeigt, daß der Anstieg ausschließlich auf eine Zunahme der Methanausbeute zurückzuführen ist.

Die Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine nehmen außer an Katalysator C mit steigender Reaktionstemperatur geringfügig zu. Bei Katalysator C beobachtet man bis

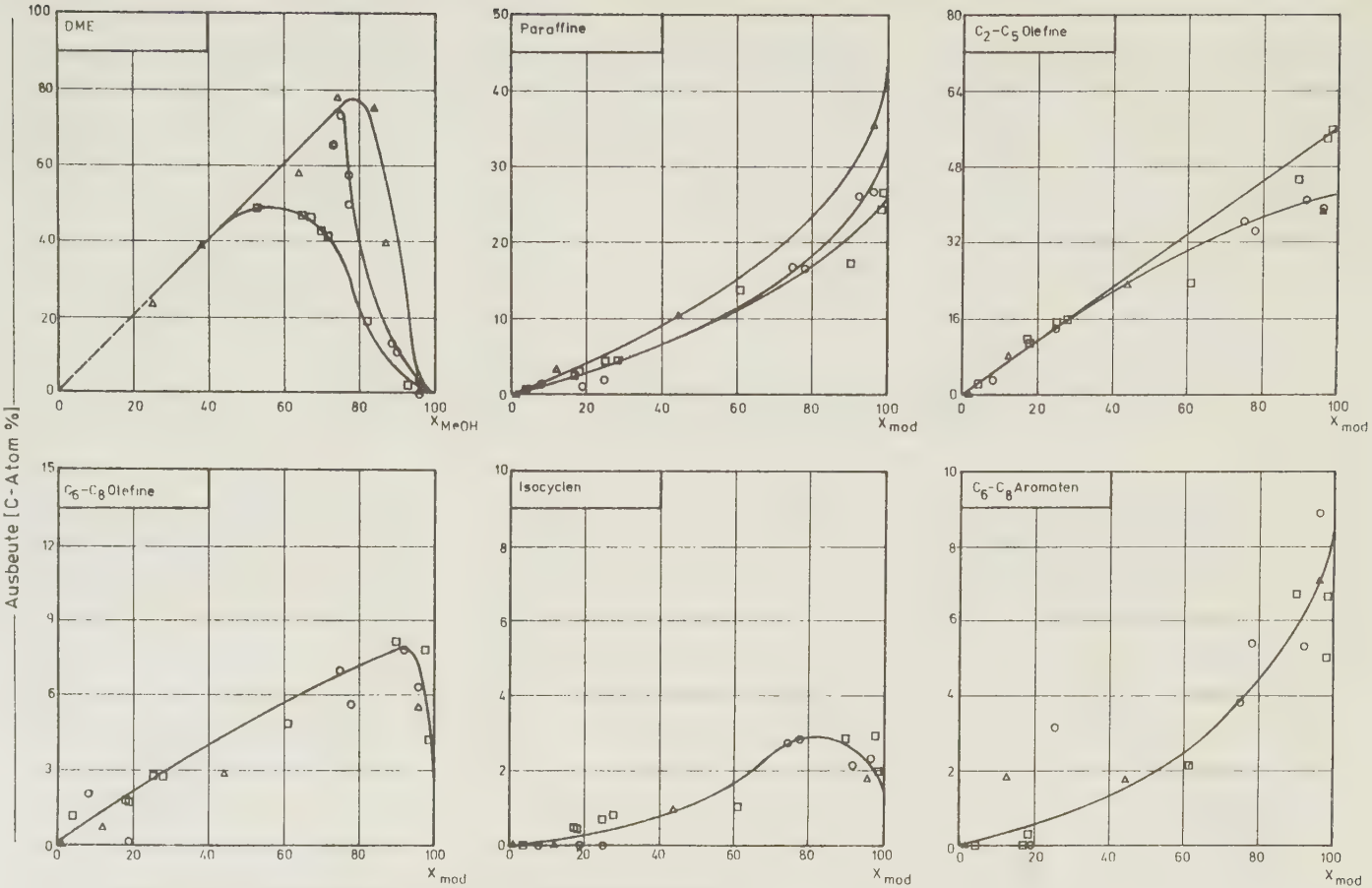


Abb 21 Beeinflussung der Produktverteilung durch die Reaktionstemperatur
Kat A, m_K = 0,1g, p^o_{MeOH} = 105mbar, △VR1 T_R = 315°C, ○VR2 T_R = 350°C, □VR9 T_R = 400°C

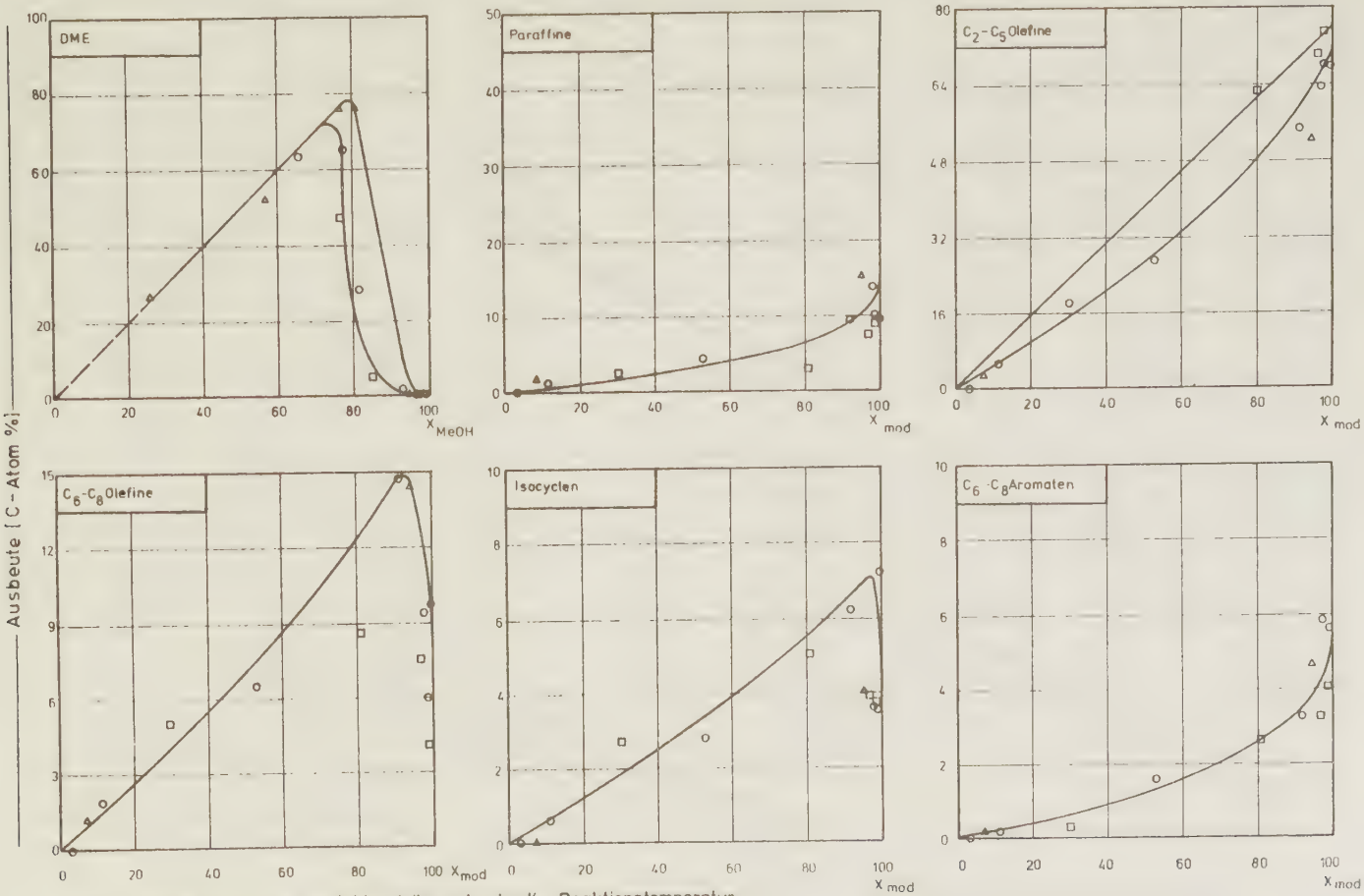


Abb 22 Beeinflussung der Produktverteilung durch die Reaktionstemperatur
Kat B, m_K = 0,1g, p°_{MeOH} = 105 mbar, ▲ VR 10 T_R = 310 °C, ○ VR 13 T_R = 350 °C, □ VR 17 T_R = 400 °C

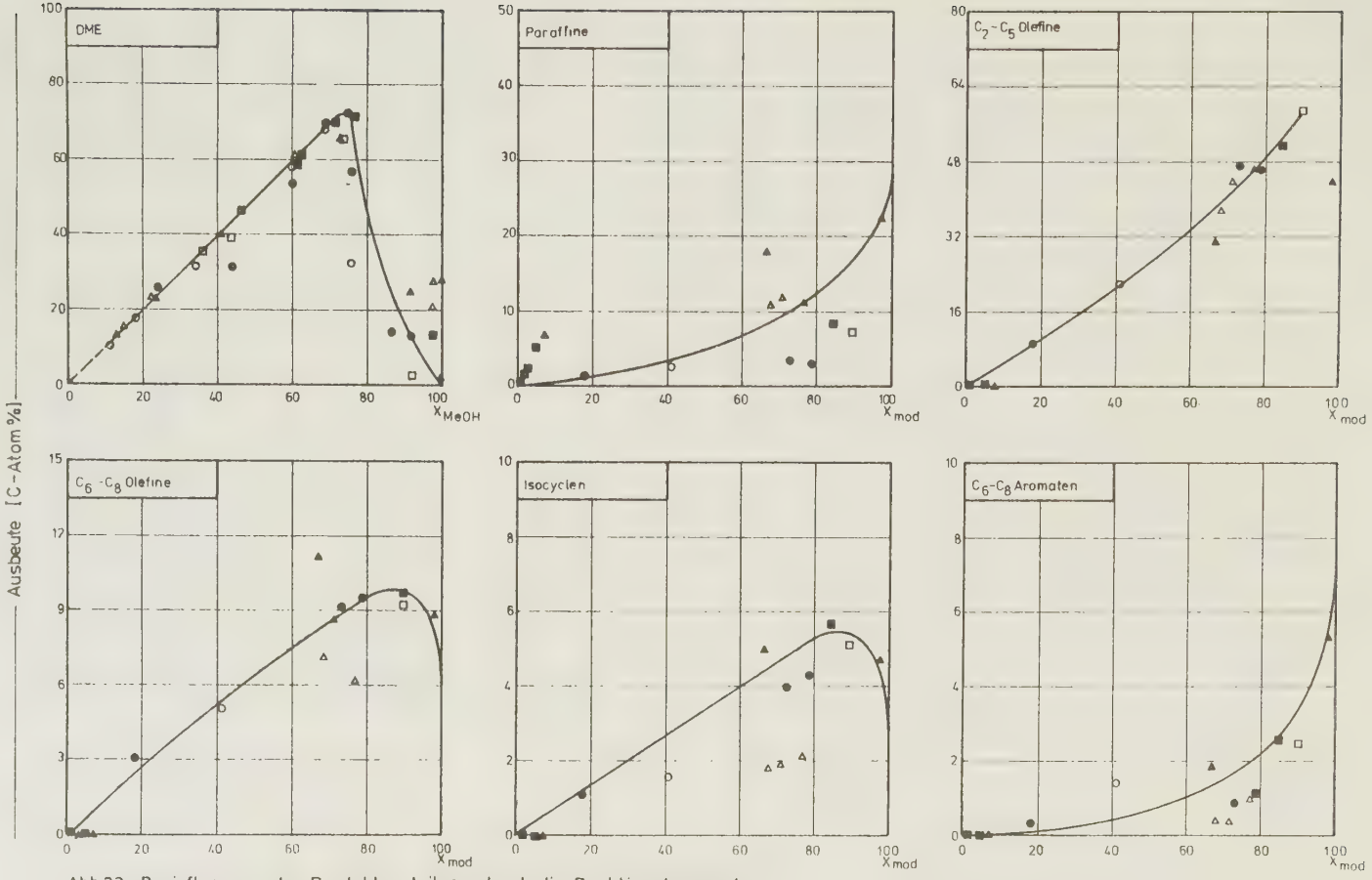


Abb.23 Beeinflussung der Produktverteilung durch die Reaktionstemperatur

zu einer Reaktionstemperatur von 540°C keinen Einfluß, bei 590°C sinkt die Ausbeute sogar geringfügig ab. Dies liegt offenbar an der Zunahme der Methan-Ausbeute mit steigender Reaktionstemperatur, weil dadurch der zu Olefinen umsetzbare Kohlenstoffanteil sinkt.

Bei den Ausbeuten der C_6 - C_8-Olefine wird mit steigender Reaktionstemperatur kein signifikanter Einfluß der Reaktionstemperatur beobachtet.

Es wird keine signifikante Beeinflussung der Ausbeuten der isocyclischen Kohlenwasserstoffe durch die Reaktionstemperatur an den Kontakten A und B festgestellt, allerdings deutet sich an Katalysator C mit steigender Reaktionstemperatur eine Zunahme der Ausbeuten an. Diese tritt jedoch erst oberhalb 450°C auf, so daß sie an Kontakt A und B wegen der bei diesen Reaktionstemperaturen nicht durchgeführten Messungen nicht beobachtet werden konnte.

Die Aromatenausbeute wird durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht signifikant beeinflußt.

Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Das Maximum der Ausbeute an Dimethylether verschiebt sich mit steigender Reaktionstemperatur zu niedrigerem Umsatz, was darauf hindeutet, daß die Geschwindigkeit der Abreaktion von Dimethylether bei Temperaturerhöhung schneller zunimmt als die der Bildung bzw. daß die Aktivierungsenergie der Abreaktion größer als die der Bildung ist. Die Paraffinausbeuten nehmen mit steigender Reaktionstemperatur bis auf Methan ab, dessen Ausbeute bei Reaktionstemperaturen oberhalb 450°C deutlich zunimmt. Dies bedeutet, daß Methan innerhalb der Paraffine eine Sonderstellung einnimmt. Die Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine nehmen mit steigender Reaktionstemperatur zu, aller-

dings nehmen sie bei hohen Reaktionstemperaturen - offenbar bedingt durch die dann steigenden Methanausbeuten - auch wieder ab. Die Ausbeuten der isocyclischen Kohlenwasserstoffe nehmen möglicherweise oberhalb 450°C zu, die Ausbeuten der C_6 - C_8-Olefine und Aromaten hingegen werden durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht beeinflußt.

Bis auf das Verhalten der Aromaten widersprechen die hier gefundenen Ergebnisse nicht dem in Kapitel 1.3.1. referierten Kenntnisstand. Der Grund, warum hier im Gegensatz zu den aus der Literatur bekannten Daten bei Erhöhung der Reaktionstemperatur keine Abnahme der Aromatenausbeuten gefunden wird, dürfte zum einen an den hier vergleichsweise geringen Aromatenausbeuten und zum anderen daran liegen, daß von der Abnahme hauptsächlich die höhermethylsubstituierten Aromaten betroffen werden, die in dieser Arbeit nicht gefunden wurden.

4.3.5. Abhängigkeit der Produktverteilung vom Si/Al-Verhältnis

Die Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis der Katalysatoren wurde anhand der in der Tabelle 12 zusammengestellten Versuchsreihen untersucht.

Tab. 12: Untersuchungen zum Einfluß des Si/Al-Verhältnisses der Katalysatoren auf die Produktverteilung

Abbildung		24	25
T_R (°C)		350	400
p^0_{MeOH} (mbar)		105	100
W (g)		0.1	0.1
Kontakt	Si/Al	Versuchsreihe	
A	52	2	9
B	114	13	17
C	462	20	22

Die Ausbeute an Dimethylether ist gegen den Methanolumsatz als Maß für den Reaktionsfortschritt aufgetragen. Sie durchläuft wieder ein Maximum, das sich mit steigendem Si/Al-Verhältnis zu höheren Umsätzen verschiebt. Dies scheint bei den in Abbildung 24 aufgetragenen Ergebnissen nicht so zu sein, jedoch fehlt hier bei Kontakt C ein geeigneter Meßpunkt bei etwa 90% Umsatz, so daß für diese Abbildung keine gesicherte Aussage getroffen werden kann.

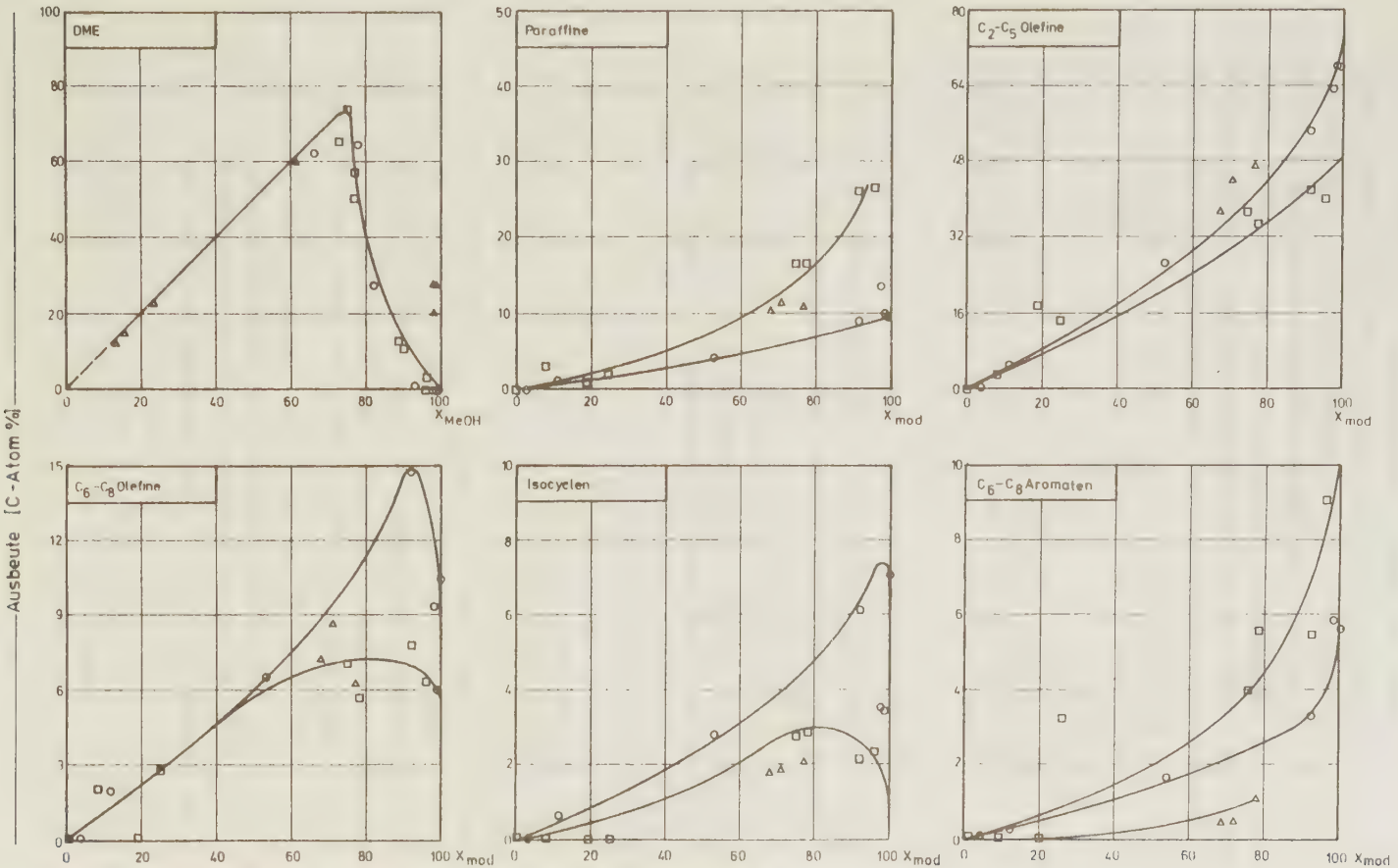


Abb 24 Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al - Verhältnis der Katalysatoren
$T_R = 350\,°C$, $p^{\circ}_{MeOH} = 105\,mbar$, $m_K = 0{,}1g$, ▲VR 20 Kat.C, ○VR 13 Kat. B, □ VR 2 Kat. A

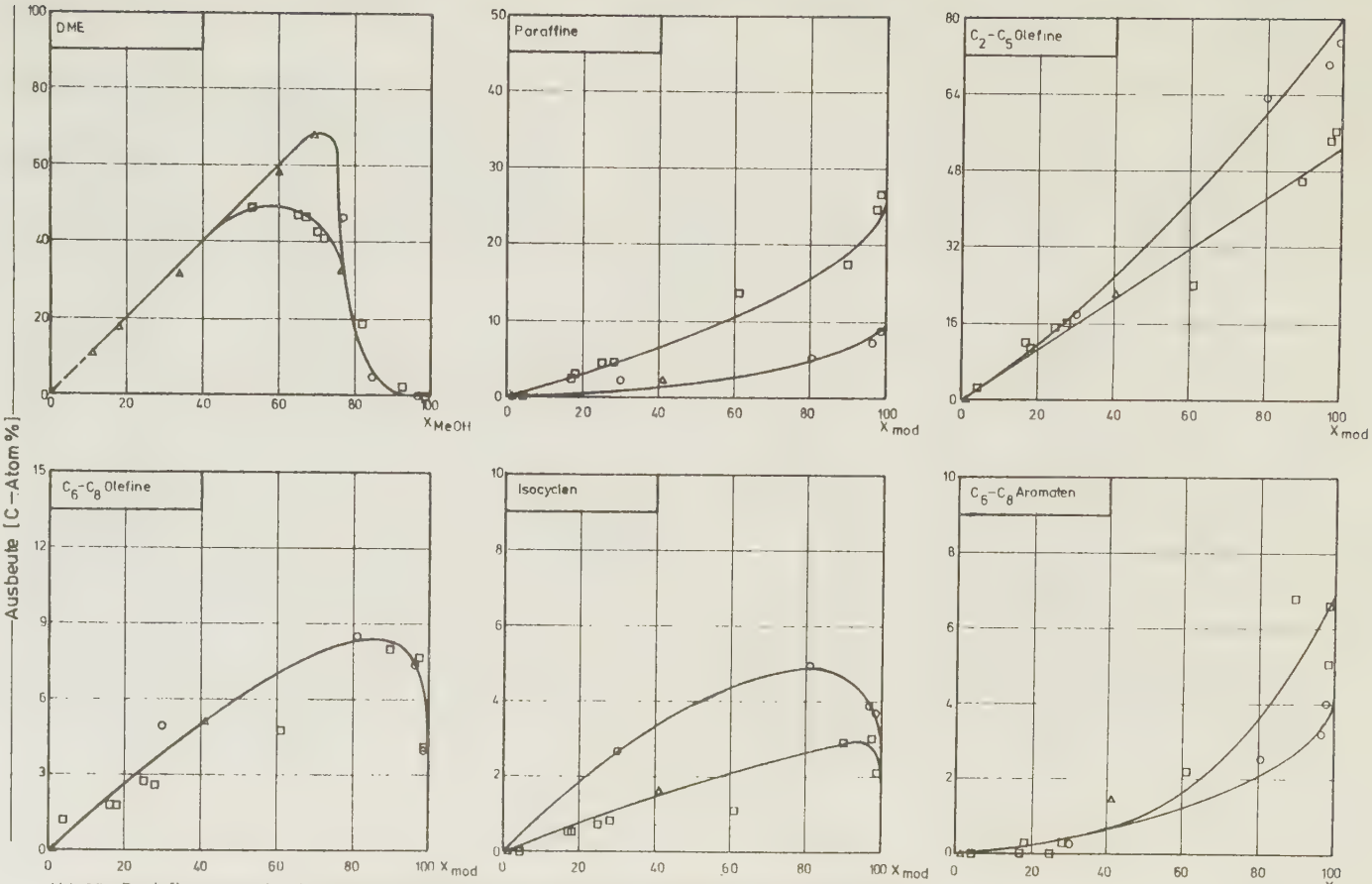


Abb 25 Beeinflussung der Produktverteilung durch das Si/Al Verhältnis der Katalysatoren
$T_R = 400\,°C$, $p°_{MeOH} = 100$ mbar, $m_K = 0{,}1$ g, △ VR 22 Kat. C, ○ VR 17 Kat. B, □ VR 9 Kat. A

Die Ausbeuten der gebildeten Kohlenwasserstoffe sind wieder gegen den modifizierten Umsatz aufgetragen. An Katalysator B, der das mittlere Si/Al-Verhältnis hat, sind die Ausbeuten der C_6 - C_8-Olefine und Isocyclen am größten und die der Paraffine am kleinsten, die Ausbeuten dieser Komponenten sind an Katalysator A und C hingegen etwa gleich. Da beim Vergleich der Reaktortypen jedoch genau dasselbe Verhalten beobachtet wurde (vgl. Kap. 4.2.4.) und da die Ergebnisse von Katalysator B im Metallreaktor, die an den Kontakten A und C jedoch im Quarzreaktor erhalten wurden, wurde vermutet, daß dieser beobachtete Einfluß auf den Einsatz der unterschiedlichen Reaktoren und nicht auf das Si/Al-Verhältnis zurückzuführen ist. Deshalb kann keine Aussage über die Beeinflussung der Ausbeuten der C_6 - C_8-Olefine, Isocyclen und Paraffine durch das Si/Al-Verhältnis gemacht werden.

Die Untersuchung der Beeinflussung der Produktverteilung durch die Reaktortypen ließ keinen Einfluß auf die Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine und Aromaten erkennen. Deshalb kann der Einfluß des Si/Al-Verhältnisses auf die Ausbeuten dieser Komponenten untersucht werden.

Die Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine nehmen mit steigendem Si/Al-Verhältnis zu, die der Aromaten dagegen ab.

Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützen die Beobachtungen von Chang et al. /39/, wohingegen die von Butter et al. /40/ beobachtete Zunahme der C_{5+}-Nichtaromatenfraktion auf Kosten der Aromaten nicht beobachtet werden konnte.

4.3.6. Reaktionsverlauf bei Einsatz von Dimethylether

An Katalysator A wurden sowohl Dimethylether als auch Methanol bei vergleichbaren Bedingungen umgesetzt. Die hierzu durchgeführten Versuchsreihen sind in der Tabelle 13 zusammengestellt. Dabei wurde der Dimethyletheranfangspartialdruck so eingestellt, daß bei vergleichbaren modifizierten Verweilzeiten das Kohlenstoffangebot an den Katalysator gleich ist.

Tab. 13: Untersuchungen zum Einfluß des Edukts auf die Produktverteilung

Abbildung		26
Katalysator		A
T_R (°C)		350
W (g)		0.1
Einsatz	p^o_{Ed} (mbar)	Versuchsreihe
MeOH	105	2
DME	50	4

Wegen der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts wird deutlich weniger Methanol bei der Umsetzung von Dimethylether gebildet als bei Einsatz von Methanol Dimethylether gebildet wird. In beiden Fällen wird die Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht, d.h. das aus Methanol erhaltene Gasgemisch ist ärmer an Dimethylether als das bei gleichen Bedingungen aus Dimethylether erhaltene. Außerdem werden bei Einsatz von Dimethylether parallel zur Bildung von Methanol sofort auch Kohlenwasserstoffe gebildet, wohingegen bei Einsatz von Methanol zunächst Dimethylether als einziges Produkt gebildet wird, Kohlenwasserstoffe

werden erst bei größerem Umsatz gebildet, nachdem schon größere Mengen von Dimethylether gebildet wurden. Dieses deutet darauf hin, daß die Bildung der kurzkettigen Olefine in der Hauptsache aus Dimethylether erfolgt.

Die Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe sind gegen den Umsatz X_{mod} an Methanol und Dimethylether aufgetragen. Die Paraffine verhalten sich sowohl bei Einsatz von Methanol als auch von Dimethylether als Endprodukt, ihre Ausbeuten nehmen mit steigendem modifiziertem Umsatz zu. Dabei ist die Ausbeute an Paraffinen im gesamten Umsatzbereich bei Einsatz von Methanol signifikant größer als bei Einsatz von Dimethylether.

Die C_2 - C_5-Olefine zeigen ebenfalls mit steigendem Umsatz eine Ausbeutezunahme, allerdings deutet sich bei Einsatz von Dimethylether oberhalb 90% modifiziertem Umsatz eine leichte Abnahme der Ausbeute an. Die C_2 - C_5-Olefine scheinen also bei Einsatz von Dimethylether als Zwischenprodukte zu fungieren. Dennoch ist die Olefinausbeute bei Einsatz von Dimethylether im gesamten Umsatzbereich größer als bei Einsatz von Methanol.

Analoges gilt für die Ausbeuten der C_6 - C_8-Olefine und der isocyclischen Kohlenwasserstoffe. Auch hier sind die Ausbeuten bei Einsatz von Dimethylether stets größer und auch die Funktion als Zwischenprodukt ist deutlicher zu erkennen.

Die Ausbeuten der Aromaten lassen wieder deutlich darauf schließen, daß die Aromaten Endprodukte bei der Umsetzung sowohl von Methanol als auch von Dimethylether sind. Hier sind die Ausbeuten bei Einsatz von Dimethylether kleiner als bei Einsatz von Methanol.

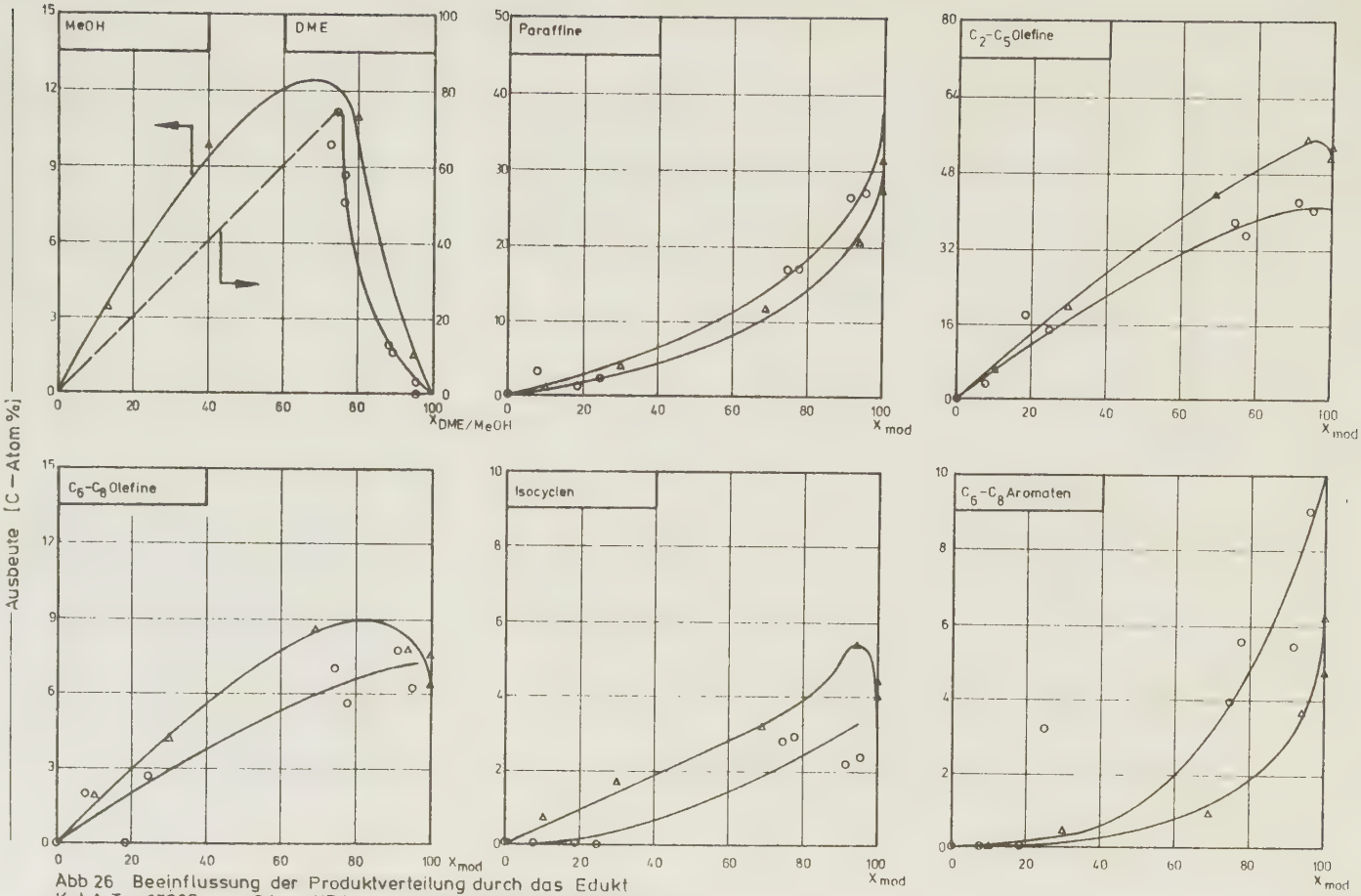


Abb 26 Beeinflussung der Produktverteilung durch das Edukt
Kat. A, T_R = 350°C, m_K = 0,1g, △ VR 4 p^o_{DME} = 50 mbar, ○ VR 2 p^o_{MeOH} = 105 mbar

5. Diskussion der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde die Beeinflussung der Produktverteilung der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an Zeolithen vom Typ ZSM5 durch das Si/Al-Verhältnis der eingesetzten Kontakte, die Reaktionsbedingungen und das spezifische Edukt untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden bezüglich der Reproduzierbarkeit der Messungen, des Desaktivierungs- und Regenerierungsverhaltens der Kontakte und der Beeinflussung der Konzentration der für die Umsetzung aktiven Brönsted-sauren Zentren durch Aktivierung und Reaktion diskutiert. Zweiter Diskussionspunkt ist die Beeinflussung von Katalysatoraktivität und -selektivität durch das Si/Al-Verhältnis, daran schließen sich Betrachtungen zur Beeinflussung der Umsetzungsgeschwindigkeit durch die Reaktionsbedingungen an. Den Abschluß bilden die Diskussion der Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen sowie Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen dieser Arbeit im Hinblick auf eine möglichst große Ausbeute an kurzkettigen Olefinen.

5.1. Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

In Kapitel 4.2.1. wurde die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bei konstanten Versuchsbedingungen untersucht. Gefunden wurde eine Reproduzierbarkeit der Ausbeuten von etwa 10 % relativ; dies steht in guter Übereinstimmung mit den Fehlern, die aufgrund der Fehlerfortpflanzung in den Auswertegleichungen zu erwarten waren. Diese betrugen ebenfalls 10 % (vgl. Kap. 3.4.). Dennoch fällt auf, daß in fast allen Versuchsreihen einzelne Meßpunkte so stark von den erwarteten Werten abweichen, daß dies nicht mehr als Meßfehler erklärt werden kann. Die Abweichungen lassen keinen Zusammenhang mit den Versuchsbedingungen erkennen. Daher wird angenommen, daß es sich um katalysatorbe-

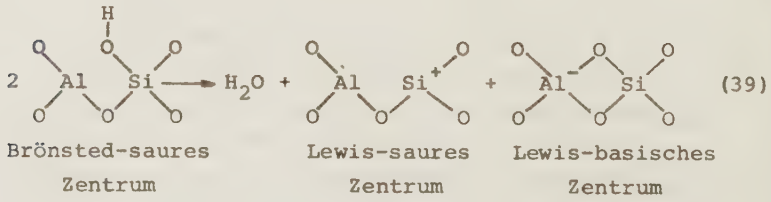
dingte Effekte handelt.

Ähnliche Effekte wurden schon bei Chang et al./36/gefunden, die die Beeinflussung der Produktverteilung durch den Methanoldruck untersucht haben. Langner/50/hat berichtet, daß er solche Ausreißer bei H-ZSM 5-Zeolithen beobachtet hat, nicht jedoch, wenn z.B. mit seltenen Erden ausgetauschte Zeolithe dieses Typs eingesetzt wurden. Diese Ergebnisse lassen sich offenbar dahingehend deuten, daß die Ausreißer durch die Änderung der Eigenschaften der Brönsted-sauren Zentren von protonierten ZSM 5-Zeolithen bedingt sind.

5.2. Desaktivierungs- und Regenerierungsverhalten der Katalysatoren

Im folgenden wird das Desaktivierungs- und Regenerierungsverhalten der Kontakte erörtert. Die zu diesem Thema durchgeführten Untersuchungen (vergl. Kap. 4.2.2.) haben gezeigt, daß die Kontakte durch Verkokung desaktivieren. Die Verkokung konnte leicht durch Abbrennen wieder entfernt werden, jedoch wurde nicht wieder das ursprüngliche Aktivitätsniveau der Kontakte erhalten.

Wie schon in Kapitel 1.1.3. berichtet, sind die Brönsted-sauren Zentren für die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen aktiv/19,20/.Die Umsetzung dieser Zentren zu Wasser, einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base wird durch die Reaktionsgleichung



beschrieben /18/. In der Literatur sind für die Temperatur, oberhalb derer die Umwandlung beginnt, zwei Werte gefunden worden, nämlich 80°C/18/ und 400°C/16/. Für diesen Widerspruch konnte aus den Publikationen keine Erklärung abgeleitet werden.

Bei der Untersuchung des Regenerierungsverhaltens wurde nach der Regenerierung bei 540°C mit Luft der erwartete Umsatz nicht mehr erreicht (vergl. Kap. 4.2.2., Abb. 8), d.h. daß der Katalysator desaktiviert war. Dies wurde der oben erwähnten Umwandlung der Brönsted-sauren Zentren zugeschrieben. Nach Beginn der Umsetzung von Methanol zeigte sich jedoch zunächst mit zunehmender Betriebszeit ein Anstieg des Umsatzes bei konstanten Bedingungen. Dieser Anstieg kann folglich nur den Grund haben, daß sich neue Brönsted-saure Zentren aus Lewis Zentren gebildet haben. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Topsoe et al./18/, die berichteten, daß die Rehydratisierung der Lewis Zentren möglicherweise wegen der Hydrophobie des Zeolithen nicht leicht möglich sei.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit an Kontakt C (vergl. Kap. 4.3., Tab.7) ließen sich jedoch die Ergebnisse bei 400°C bis 540°C sehr gut durch den Arrhenius-Ansatz beschreiben, nach Temperaturerhöhung auf 590°C wurde jedoch ein deutlicher Abfall der Umsetzungsgeschwindigkeit verglichen mit dem erwarteten Wert festgestellt. Auch dieser Befund wurde auf die Desaktivierung des Kontaktes durch Umwandlung der aktiven Brönsted-sauren Zentren in Lewis Zentren zurückgeführt. Auffällig ist jedoch, daß beim Regenerieren des Kontakts die Desaktivierung bei Reaktionstemperaturen unterhalb 540°C (vergl. Kap. 4.2.2.) und in der Literatur oberhalb 80°C /18/ bzw. 400°C/16/ beobachtet wurde, bei gleichzeitiger Reaktion jedoch erst oberhalb 540°C (vergl. Kap. 4.3.).

Der Grund hierfür dürfte in der Thermodynamik zu suchen sein. Bildet man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (39),

wobei die Aktivitäten der beteiligten Festkörper zu 1 werden, so erhält man

$$K_{Zerfall} = C_{H_2O} \tag{40}$$

Bei den Untersuchungen von Vedrine et al./16/ und Topsøe et al./18/ sowie den in dieser Arbeit durchgeführten Regenerierungen wurde im Unterschied zu den hier berichteten Ergebnissen kein Methanol umgesetzt.
Nun wird jedoch bei der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen, die man formal mit der Gleichung

$$CH_3OH \longrightarrow -(CH_2)- + H_2O \tag{41}$$

beschreiben kann, Wasser frei, das in das oben beschriebene Gleichgewicht eingreift und es in Richtung auf die Brönsted-sauren Zentren verschiebt.

Die Reaktionsgleichung (39), die die Umwandlung der Brönsted-sauren Zentren beschreibt, ist endotherm, so daß die Gleichgewichtskonstante mit steigender Reaktionstemperatur größer wird, also auch die Wasserkonzentration im Gleichgewicht. Wenn diese hinreichend groß wird, sollte deshalb auch im Falle der Umsetzung von Methanol das Gleichgewicht in Richtung auf die Lewis Zentren verschoben werden, was zu der beobachteten Desaktivierung oberhalb 540°C führt.

5.3. Beeinflussung der Katalysatoraktivität und -selektivität durch das Si/Al-Verhältnis

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Arbeit bezüglich der Beeinflussung von Umsetzungsgeschwindigkeit und Produktverteilung durch das Si/Al-Verhältnis der eingesetzten Katalysatoren besprochen.

Erhöhen des Si/Al-Verhältnisses führt in der Tendenz zu einer Abnahme der Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten, aller-

dings wird zwischen Katalysator A und B oberhalb 350°C kein deutlicher Unterschied beobachtet. Dieses Verhalten wurde auch erwartet, wenn man berücksichtigt, daß mit steigendem Si/Al-Verhältnis die Konzentration aktiver Brönsted-saurer Zentren abnimmt (vergl. Kap. 4.1.3., Tab.1). Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von der Konzentration der aktiven Zentren führt jedoch wegen der nicht reproduzierbaren Katalysatoraktivität zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Bei einem höheren Si/Al-Verhältnis verschiebt sich das Maximum der Dimethyletherausbeute zu höheren Umsätzen, d.h. daß Kohlenwasserstoffe erst bei höherem Umsatz gebildet werden. Dies liegt vermutlich daran, daß mit steigendem Si/Al-Verhältnis - also mit fallender Konzentration aktiver Zentren (vergl. Kap. 4.1.3.) - die Aktivität der Kontakte abnimmt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß sich die aktiven Zentren in den eingesetzten Zeolithen hinsichtlich ihrer Aktivität nicht unterscheiden und daß für die Bildung der primären Olefine die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Ausbeute der C_2- bis C_5-Olefine nimmt mit steigendem Si/Al-Verhältnis zu. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen, die aus den Patenten von Chang et al./39/ und Butter et al./40/ gezogen wurden. Dieser Einfluß könnte zum einen so erklärt werden, daß mit fallender Konzentration aktiver Zentren zu wenig Zentren vorhanden sind, um die Weiterreaktion der primären Olefine zu katalysieren, zum anderen könnte auch die Weiterreaktion der primären Olefine dadurch verlangsamt werden, daß die Methanolkonzentration an den aktiven Zentren mit steigendem Si/Al-Verhältnis abnimmt, weil die Kohlenwasserstoffbildung erst bei höherem Methanolumsatz beginnt. Diese Weiterreaktion zwischen primären Olefinen und Methanol ist aber offenbar wesentlich schneller als die Dimerisierung zweier Olefine, wie noch im Kapitel 5.5. ausgeführt werden wird. Zusätzlich ist auch die Dimethyletherkonzentration - die primären

Olefine werden vermutlich hauptsächlich aus Dimethylether gebildet (vergl. Kap. 5.5.) - mit steigendem Si/Al-Verhältnis bei der Bildung der primären Olefine größer, so daß auch die Bildungsgeschwindigkeit der primären Olefine mit steigendem Si/Al-Verhältnis im Vergleich zur Geschwindigkeit der Weiterreaktion noch weiter zunimmt.

Mit steigendem Si/Al-Verhältnis nimmt die Ausbeute der C_6- bis C_8-Olefine ebenfalls zu, dies kann vielleicht durch die höhere Konzentration an C_2- bis C_5-Olefinen erklärt werden.

Bei den Untersuchungen zum Einfluß des Si/Al-Verhältnisses auf die Isocyclen wurden die größten Ausbeuten an dem mittleren Katalysator B erhalten. Dieses Verhalten ist jedoch nur vorgetäuscht, weil bei Einsatz des Metallreaktors, in dem die Untersuchungen an Katalysator B durchgeführt wurden, deutlich mehr Isocyclen gefunden wurden als bei Einsatz des Quarzreaktors (vergl. Kap. 4.2.4. und 4.3.6.); die am Metallreaktor erhaltenen Ergebnisse sind also für die Isocyclen nicht vergleichbar. Vernächlässigt man deshalb die Meßergebnisse an Kontakt B, so findet man keinen Unterschied zwischen Kontakt A und C, folglich wird die Isocyclenausbeute nicht durch das Si/Al-Verhältnis beeinflußt.

Bei Erhöhung der Konzentration aktiver Zentren am Katalysator wird eine Zunahme der Paraffin- und Aromatenausbeuten beobachtet. Dieses Verhalten ist offenbar so zu erläutern, daß mit steigender Konzentration aktiver Zentren die Bildung der Endprodukte bevorzugt wird.

5.4. Abhängigkeit der Methanolumsetzungsgeschwindigkeit vom Methanolanfangspartialdruck und der Reaktionstemperatur

Mit zunehmendem Methanolanfangspartialdruck wurde eine Zunahme der Methanolanfangsumsetzungsgeschwindigkeit beob-

achtet; die Abhängigkeit konnte jedoch wegen der nicht reproduzierbaren Katalysatoraktivität nicht quantifiziert werden.

Auch bei Erhöhen der Reaktionstemperatur wurde eine Zunahme der Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten beobachtet, in einigen Fällen ließ sich die Änderung nach dem Arrhenius-Ansatz beschreiben, es wurden scheinbare Aktivierungsenergien von etwa 30 kJ/mol an Katalysator A und B erhalten, an dem allgemein weniger aktiven Katalysator C wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 45 kJ/mol bestimmt. Die gefundenen Werte liegen deutlich niedriger als die aus der Literatur bekannten Ergebnisse (160 kJ/mol bzw. 110 kJ/mol, vergl. Kap. 1.4.). Dies deutet darauf hin, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht durch die Reaktion bestimmt wird. Im Falle von Porendiffusionshemmung wären scheinbare Aktivierungsenergien von etwa der Hälfte der Literaturwerte zu erwarten, also 80 kJ/mol bzw. 55 kJ/mol. Auch diese Werte liegen noch deutlich oberhalb der gefundenen, deshalb wurde die Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Filmdiffusion untersucht. Allerdings sind dann Aktivierungsenergien von etwa 10 kJ/mol bis 15 kJ/mol zu erwarten, also niedrigere als hier gefunden wurden. Nimmt man allerdings an, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl durch Film- als auch durch Porendiffusion gehemmt wird, dann wäre auch der Zwischenwert erklärbar.

5.4.1. Beeinflussung der Umsetzungsgeschwindigkeit von Methanol durch Stofftransporthemmung

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse noch einmal angeführt, die zu der Hypothese geführt haben, daß die Umsetzung von MeOH unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit zumindest teilweise durch Filmdiffusion gehemmt sei.

An den beiden aktiveren Katalysatoren A und B kann oberhalb 350°C kein deutlicher Aktivitätsunterschied mit steigender Reaktionstemperatur mehr festgestellt werden, was eine sehr geringe Aktivierungsenergie in diesem Bereich zur Folge hat. Aus den Anfangsumsetzungsgeschwindigkeiten wurden scheinbare Aktivierungsenergien von etwa 30 kJ/mol für die Kontakte A und B und von 45 kJ/mol für Kontakt C bestimmt. Diese kleinen Werte stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen von Ono und Mori[30], die für ihr autokatalytisches Modell Aktivierungsenergien von 160 kJ/mol bzw. 110 kJ/mol bestimmt haben (vergl. Kap. 1.4.). Zwar sind diese Aktivierungsenergien für die Bildung von Olefinen aus Methanol und die Umsetzung von Methanol mit Olefinen angegeben worden, jedoch ist für die Temperaturabhängigkeit der Umsetzung die Aktivierungsenergie des langsamsten Schritts maßgeblich, was zeigt, daß die Reaktion bei den hier erhaltenen Daten nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann. Die gefundenen scheinbaren Aktivierungsenergien liegen oberhalb des Bereichs von 10 - 15 kJ/mol in dem man Werte von durch Filmdiffusion bestimmten Reaktionen erwarten würde. An dem deutlich weniger aktiven Kontakt C hingegen wird bis zu Reaktionstemperaturen von 540°C mit steigender Reaktionstemperatur auch eine Zunahme der Umsetzungsgeschwindigkeiten beobachtet.

Zweiter Hinweis ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Abreaktion von MeOH von der Konzentration aktiver Zentren im Kontakt. Hier ist für den Fall, daß die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist und sich die Aktivität des einzelnen Zentrums bei den drei Katalysatoren nicht unterscheidet, zu erwarten, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge A>B>C abnimmt. Dies wird jedoch nicht beobachtet, sondern im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die Umsetzungsgeschwindigkeit an den Kontakten A und B gleich groß (vergl. Kap. 4.3.1., Abb. 11 und 12).

Wenn Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, wird die Umsetzungsgeschwindigkeit nur von den hydrodynamischen

Bedingungen und den Stoffeigenschaften bestimmt, die für Katalysator A und B bei gleichen Reaktionsbedingungen gleich sind. Deshalb sind in diesem Fall auch gleiche Umsetzungsgeschwindigkeiten zu erwarten. Die Umsetzung an Katalysator C verläuft langsamer, deshalb sollte an diesem Kontakt die Filmdiffusion nicht bestimmend sein.

Den dritten Hinweis liefert die Abschätzung der Geschwindigkeit der Abreaktion aus den Stoffdaten und den hydrodynamischen Bedingungen (vergl. Kap. 4.3.1.). Aus diesen Daten wurde der Stoffübergangskoeffizient berechnet und nach Integration der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung der Umsatz in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit W/F erhalten. Die theoretisch berechnete Umsatzkurve für k_c = 5,66 cm/s ist in den Abbildungen 11 bis 13 eingezeichnet. An Katalysator A und B gibt sie den Verlauf der experimentellen Ergebnisse, wenn die modifizierte Verweilzeit größer als 10 h · g_K/mol_{MeOH} ist, sehr gut wieder; dies ist allerdings kein guter Nachweis, da in diesem Bereich fast vollständiger Umsatz erreicht ist und sich der Umsatz aus diesem Grunde nicht mehr stark ändert.

Berechnet man k_c aus dem Diffusionskoeffizienten und der Filmdicke, so erhält man einen Wert für den Stoffübergangskoeffizienten k_c = 54 cm/s, woraus sich für den gesamten untersuchten Bereich fast vollständiger Umsatz ergeben würde. Auch aus dieser deutlichen Diskrepanz - immerhin unterscheidet sich k_c je nach der Bestimmungsgleichung unter Einsatz gleicher Daten um den Faktor 10,und der mit dieser Konstante berechnete Anfangsumsatzbei W/F = 0.1 g_K h/mol ändert sich von 2 % auf 99 % - wird wieder die Problematik der Untersuchung auf Filmdiffusionshemmung mit Hilfe abgeschätzter Stoffübergangskoeffizienten deutlich.

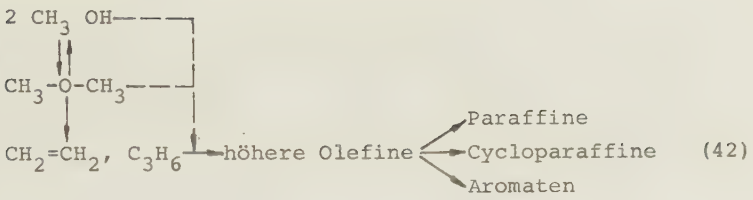
Man kann jedoch für den Bereich zwischen den berechneten Umsätzen für k_c = 5.66 cm/s und k_c = 54 cm/s eine Hemmung durch Filmdiffusion nicht ausschließen. Andererseits wird man aber gerade im Bereich kleiner modifizierter Verweil-

zeiten auch nicht sicher sagen können, daß die Reaktion in diesem Bereich sicher durch Filmdiffusion gehemmt sei. Dies bietet auch eine Erklärung für die unerwartet hohen scheinbaren Aktivierungsenergien, die ja im Bereich kleiner modifizierter Verweilzeiten bestimmt wurden.

Die an Katalysator C erhaltenen Umsätze sind dagegen kleiner als die für k_c = 5.66 cm/s berechneten; dies bedeutet, daß an Katalysator C ein anderer Teilschritt - vermutlich Porendiffusionshemmung - geschwindigkeitsbestimmend sein muß. Dafür spricht auch die an diesem Kontakt bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie von 45.5 kJ/mol, die vergleichbar mit der von Ono und Mori[30] bestimmten Aktivierungsenergie für die Reaktion von primären Olefinen mit Methanol (vergl. Kap. 1.4.) von 110 kJ/mol ist, da im Falle von Porendiffusionshemmung etwa der halbe Wert zu erwarten ist.

Den vierten Hinweis liefert die Untersuchung des Einflusses des Methanoldrucks auf die Produktverteilung. Zwar werden diese Aspekte erst im folgenden Abschnitt behandelt, da aber scheinbar die Filmdiffusionshemmung der Grund für die beobachteten Produktverteilungen gewesen ist, soll dieser Teil hier ebenfalls abgehandelt werden. Zunächst wird anhand eines der Literatur entnommenen Reaktionsschemas die im Falle von Filmdiffusionshemmung zu erwartende Beeinflussung der Produktverteilung abgeleitet, danach werden Ergebnisse dieser Arbeit mit Literaturergebnissen verglichen.

Wenn die Geschwindigkeit der Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen durch den Stofftransport von Methanol aus der Gasphase durch den Film an den Kontakt bestimmt wird, so hat dies zur Folge, daß die Konzentration von Methanol an der äußeren Oberfläche des Katalysators sehr niedrig ist und daß Methanol nur mit der äußeren Schicht des Katalysatorkristalliten in Kontakt kommt. Wie in Kapitel 1.2. dargelegt, wird für die Bildung von Kohlenwasserstoffen folgender Reaktionsweg vorgeschlagen:



(42)

Geht man von diesem Reaktionsweg aus, so wird zunächst die Bildung von Dimethylether langsamer, eben mit der Geschwindigkeit des Stofftransports erfolgen, die nachfolgende Bildung der C_2 - C_5-Olefine ist jedoch nur von der Dimethylether-Konzentration beeinflußt. Da jedoch Methanol an der Weiterreaktion der primär gebildeten Olefine Ethylen und Propen beteiligt ist, wird die Weiterreaktion dieser Olefine langsamer erfolgen. Verstärkt werden sollte dieser Effekt noch dadurch, daß die Abreaktion der Olefine mit Methanol schneller verläuft als deren Bildung/21,38,23,30/. Aus diesem Grund sollte - wie bei niedrigen Methanolanfangspartialdrucken - bei Filmdiffusionshemmung eine besonders hohe Ausbeute an Zwischenprodukten, für die das oben gesagte ebenso gilt, und eine besonders niedrige Ausbeute an Endprodukten erwartet werden.

In der Abbildung 27 werden die Ergebnisse der Versuchsreihen 2 und 6 an Kontakt A (350°C) bei 105 mbar bzw. 640 mbar Methanolanfangspartialdruck mit Daten von Chang et al./38/ verglichen, die den Abbildungen für Methanolanfangsdrucke von 40 mbar und 1000 mbar entnommen wurden (T_R = 370°C).

Die Ausbeute an Dimethylether ist gegen den Methanolumsatz aufgetragen. Bei beiden eingestellten Anfangsdrucken stimmt die Dimethyletherausbeute etwa mit den Literaturdaten bei 1000 mbar überein, bei einem Anfangsdruck von 40 mbar fanden die Autoren niedrigere Werte.

Auch bezüglich der Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine wurden bei beiden eingestellten Drucken bei gleichem modifiziertem Umsatz vergleichbare Ergebnisse erhalten, wie sie von

Chang et al./38/ bei einem Methanolanfangspartialdruck von 1000 mbar gefunden wurden. Allerdings konnte die von den Autoren beobachtete Abnahme der Ausbeuten bei hohem Umsatz nicht gefunden werden. Man könnte möglicherweise argumentieren, bei den hier verglichenen Versuchsreihen dieser Arbeit sei kein hinreichend hoher Umsatz erzielt worden, um den Abfall der Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine beobachten zu können, dem muß jedoch entgegengehalten werden, daß bei anderen, von den Bedingungen her nicht so gut vergleichbaren Versuchsreihen solche Umsätze erreicht wurden und daß dort kein Ausbeuterückgang beobachtet wurde. Bei 40 mbar Methanolanfangspartialdruck fanden Chang et al./38/ höhere C_2 - C_5-Olefinausbeuten.

Die Ausbeuten der Endprodukte Paraffine und Aromaten entsprechen den Literaturdaten bei 40 mbar, und zwar bei beiden eingestellten Methanolanfangspartialdrucken. Hier fanden die Autoren bei 1000 mbar Methanolanfangspartialdruck insbesondere bei hohem Umsatz deutlich höhere Ausbeuten an den Endprodukten.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß sich bei dieser Arbeit im Gegensatz zu den Ergebnissen von Chang et al./38/ bei Änderung des Methanolanfangspartialdrucks keine vergleichbare Beeinflussung der Produktverteilung ergab. Die Beträge der Ausbeuten spielen in dieser Hinsicht keine Rolle, da sie auch durch andere Parameter, wie z.B. die Reaktionstemperatur und das Si/Al-Verhältnis der Katalysatoren, das von Chang et al./38/ nicht angegeben wurde, beeinflußt werden. Der von den Autoren bei einem Methanolanfangsdruck von 1000 mbar beobachtete starke Abfall der Ausbeuten der C_2 - C_5-Olefine bzw. starke Anstieg der Ausbeuten der Endprodukte bei hohem Umsatz wurde nicht beobachtet.

Vergleicht man die Methanolanfangspartialdruckbereiche dieser Untersuchung, die zwischen 100 mbar und 650 mbar lagen, so könnte man vielleicht argumentieren, daß der hier

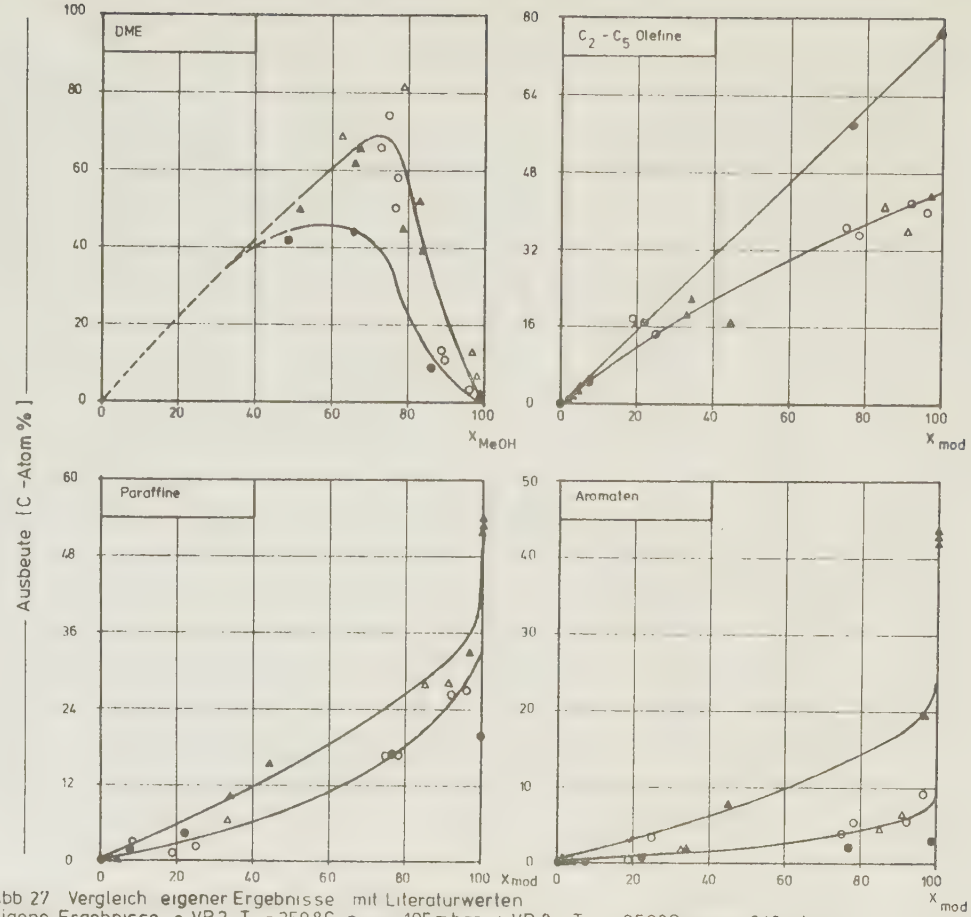


Abb 27 Vergleich eigener Ergebnisse mit Literaturwerten
Eigene Ergebnisse: o VR 2; T_R = 350 °C, p_{MeOH} = 105 mbar; △ VR 8, T_R = 350 °C, p_{MeOH} = 640 mbar
Chang et al.[38] ● T_R = 370 °C, p_{MeOH} = 40 mbar; ▲ T_R = 370 °C, p_{MeOH} = 1 000 mbar

gewählte Druckbereich zu klein gewesen sei, um zu Chang et al./38/ vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Dies wird jedoch nicht für richtig gehalten, da das Verhältnis des hier verwendeten höchsten Drucks zu 1 bar nicht einmal 1 : 2 beträgt. Erklärbar wird das Ergebnis allerdings wieder, wenn man den Stofftransport durch den Film als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt annimmt. Aufgrund des dann nämlich im Film auftretenden Konzentrationsgradienten ist dann die Konzentration von MeOH an der äußeren Katalysatoroberfläche stets sehr gering, was zu Ergebnissen führt, die denen der Autoren/38/ bei 40 mbar vergleichbar sind. Demzufolge sind auch die absoluten Konzentrationsänderungen von Methanol an der Katalysatoroberfläche bei Erhöhen des Methanoldrucks nur gering, was die kaum merkbaren Änderungen, die in die gleiche Richtung wie bei Chang et al./38/ gehen, erklärt.

Gegen die Hypothese, daß der Stofftransport durch den Film geschwindigkeitsbestimmend ist, sprechen jedoch die Ergebnisse der Versuchsreihen 2, 5 und 6 an Katalysator A und 13 und 14 an Katalysator B. Diese wurden durchgeführt, um experimentell eine Hemmung durch den Stofftransport festzustellen. Dazu wurden bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten unter sonst gleichen Bedingungen gleiche modifizierte Verweilzeiten eingestellt, um den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf den Umsatz zu beobachten. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde jedoch keine Erhöhung des Umsatzes mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorschüttung beobachtet, was zu erwarten gewesen wäre. Dieses Experiment muß jedoch unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Chambers und Boudart/49/ gewertet werden, die gezeigt haben, daß sich bei kleinen Reynoldszahlen dieser Test nicht mehr sensitiv verhält. Insofern ist es also nicht verwunderlich, daß bei den Versuchen kein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorschüttung auf den Umsatz beobachtet werden konnte.

Nach Abwägen der erhaltenen Hinweise wird angenommen, daß der Stofftransport durch den Film an die äußere Oberfläche des Kontakts bei modifizierten Verweilzeiten, in denen die Kohlenwasserstoffe gebildet wurden, an Katalysator A und B oberhalb 350°C die Geschwindigkeit der Abreaktion bestimmt. Bei den anderen Bedingungen ist vermutlich die Geschwindigkeit der Reaktion durch den Übergang zwischen Film- und Porendiffusionshemmung bestimmt.

5.5. Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen diskutiert. In der Abbildung 28 ist ein Reaktionsschema dargestellt, mit Hilfe dessen die beobachteten Einflüsse erklärt werden können.

Als Edukt wurde hauptsächlich Methanol eingesetzt, das zunächst an den für die Umsetzung aktiven Brönsted-sauren Zentren des Zeolithkatalysators adsorbiert. Die adsorbierten Moleküle reagieren zu Dimethylether.

Dimethylether ist das erste Zwischenprodukt auf dem Weg von Methanol zu den Kohlenwasserstoffen, was zur Folge hat, daß die Ausbeute mit steigendem Methanolumsatz durch ein Maximum laufen muß. Dies wird auch gefunden. Bis zu relativ hohen Methanolumsätzen ist Dimethylether das einzig nachweisbare Produkt, erst im Bereich des Maximums werden auch Kohlenwasserstoffe gefunden. Wenn sich also das Maximum der Dimethyletherausbeute zu kleineren Umsätzen verschiebt, so bedeutet das, daß schon bei niedrigeren Umsätzen Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Auffällig ist jedoch schon, daß erst bei Methanolumsätzen im Bereich des Ausbeutemaximums von Dimethylether Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Nimmt man als Beispiel folgendes stark vereinfachte Reaktionsschema

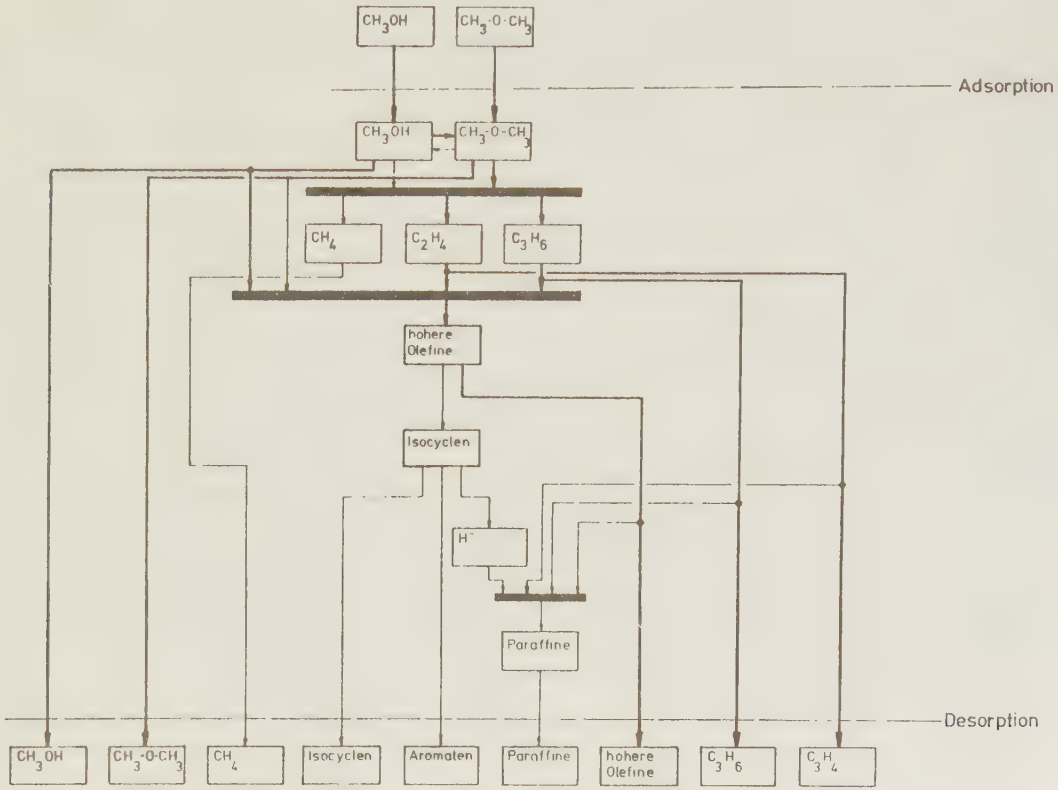


Abb. 28 Reaktionswege für die Umsetzung von Methanol in Kohlenwasserstoffe

$$2\ CH_3OH \rightleftharpoons CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 \longrightarrow \text{Kohlenwasserstoffe} \qquad (43)$$

an, so sollte die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$r_{KW} = k_{KW}\ (CH_3OH)^m\ (CH_3\text{-}O\text{-}CH_3)^n \qquad m,n \geq 0 \qquad (44)$$

Daraus folgt, daß Kohlenwasserstoffe gebildet werden sollten, sobald Methanol und/oder Dimethylether gefunden werden und daß die maximale Bildungsgeschwindigkeit im Maximum des Produkts $(CH_3OH)^m\ (CH_3\text{-}O\text{-}CH_3)^n$ erreicht wird. In allen diesen Fällen ist jedoch damit zu rechnen, daß Kohlenwasserstoffe sofort nach der Bildung von Dimethylether gebildet werden, was hier ja nicht beobachtet wird. Erklärbar wäre dieser Befund, wenn man einen autokatalytischen Mechanismus annimmt, wie er von Chen und Reagan/21/ Chang et al./38/ und Ono et al./23,30/ vorgeschlagen wurde (vergl. Kap.1.4.):

$$A + A \xrightarrow{k_1} B \qquad (45)$$

$$k_2 \gg k_1$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} B \qquad (46)$$

A: sauerstoffhaltige Spezien;B: Olefine

Bei einem solchen Mechanismus ist die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst sehr niedrig, weil wenig Reaktionsprodukte von Typ B vorhanden sind, nimmt dann stark zu und fällt schließlich wieder ab, weil die Edukte verbraucht sind.

Erhöhen der Reaktionstemperatur führt schon bei niedrigerem Umsatz zur Bildung von Kohlenwasserstoffen. Das liegt vermutlich daran, daß der Kontakt bei Temperaturerhöhung aktiver wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Reaktion für die Bildung der primären Kohlenwasserstoffe geschwindigkeitsbestimmend ist.

Setzt man Dimethylether statt Methanol ein, bildet sich erwartungsgemäß wegen des vorliegenden Gleichgewichts auch Methanol (vergl. Kap. 4.3.7.). In diesem Fall werden jedoch anders als beim Einsatz von Methanol sofort und gleichzeitig Methanol und Kohlenwasserstoffe gefunden, also werden bei Einsatz von Dimethylether sowohl Methanol als auch Kohlenwasserstoffe auf parallelen Reaktionswegen gebildet. Da wasserfreier Dimethylether eingesetzt wurde, kann Methanol sogar erst nach der Bildung von Kohlenwasserstoffen entstehen. Die Bildung z.B. von Ethylen kann man formal durch folgende Gleichung beschreiben:

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad (47)$$

Erst das in dieser Reaktion entstehende Wasser ermöglicht die Bildung von Methanol nach Gleichung (48):

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\ CH_3OH \qquad (48)$$

Dies gilt unter der Voraussetzung, daß sich am Katalysator kein Wasser befindet, das in die Reaktion eingreifen kann, was jedoch wegen der Hydrophobie der Zeolithe vom Typ ZSM 5 und wegen der Reaktionsbedingungen angenommen werden kann.

Dieses Ergebnis bedeutet, daß offenbar zur Bildung der primären Kohlenwasserstoffe Methanol nicht im Reaktionssystem vorhanden sein muß. Berücksichtigt man weiterhin, daß bei Einsatz von Methanol erst größere Mengen Dimethylether gebildet werden, bevor die Entstehung von Kohlenwasserstoffen beginnt, und daß die in Kapitel 4.3.3. beobachtete Abweichung der Methanolausbeute vom thermodynamischen Gleichgewicht umso größer ist, je größer die Dimethyletherkonzentration ist, so kann man schlußfolgern, daß die primären Kohlenwasserstoffe zumindest hauptsächlich aus Dimethylether entstehen; allerdings kann man eine Bildung aus Methanol nicht völlig ausschließen, weil ja Methanol

und Dimethylether unter allen beobachtbaren Reaktionsbedingungen stets gemeinsam auftreten.

Auch bei Einsatz von Dimethylether wird ein Maximum der Methanolausbeute gefunden. Dies erklärt sich aus der bei hohen Umsätzen beginnenden Rückreaktion zu Dimethylether sowie den noch zu besprechenden Reaktionen von Methanol mit Olefinen.

Die C_2 - C_5-Olefine wurden der besseren Übersichtlichkeit halber für die Untersuchung zu einer Gruppe zusammengefaßt. In Kapitel 4.3.3. wurde nachgewiesen, daß die Abhängigkeit der Ausbeuten der dem Betrage nach größten Komponenten Ethylen, Propen und 1 + i-Buten vom Umsatz gleich ist, so daß die Zusammenfassung zu der Gruppe zulässig ist.

Alle Olefine sind nach dem in Kapitel 1.2. referierten Reaktionsmechanismus Zwischenprodukte. Demzufolge sollte mit fortschreitender Reaktion ein Maximum der Ausbeute der C_2 - C_5-Olefine beobachtet werden. Dies wird jedoch bei Einsatz von Methanol in keinem Falle beobachtet, also ist die Abreaktion der C_2- bis C_5-Olefine offenbar langsamer als ihre Bildung. Dieses Ergebnis deckt sich mit den von Chang et al./38/ erhaltenen Ergebnissen bei 40 mbar Methanoldruck, es widerspricht jedoch den Ergebnissen dieser Autoren bei 1000 mbar Methanoldruck.

Mit steigender Reaktionstemperatur wurden höhere Ausbeuten an C_2 - C_5-Olefinen erhalten, wie die Ergebnisse in Kapitel 4.3.5. gezeigt haben. Dies stimmt mit den in Kapitel 1.3.1. referierten Literaturergebnissen überein. Es lassen sich zwei mögliche Gründe für dieses Verhalten aufzeigen; zum einen könnte man annehmen, daß die Aktivierungsenergie der Bildung von Olefinen größer ist als die der der Weiterreaktion. Das würde bedeuten, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Olefine schneller zunimmt mit steigender Reaktionstemperatur als die Geschwindigkeit der Abreaktion.

Wie schon in Kapitel 1.2.3. beschrieben, schlugen schon Derouane et al./15/ für die Weiterreaktion von kurzkettigen Olefinen zwei Reaktionswege vor, nämlich zum einen die Weiterreaktion mit anderen kurzkettigen Olefinen, zum anderen die Weiterreaktion mit Methanol-,Dimethylether- oder Carben-/57/Spezies. Chang et al./38/ Chen und Reagan /21/ und von Ono et al./23,30/ haben jedoch gezeigt, daß gerade die Weiterreaktion von Olefinen und Methanol- bzw. Dimethylether-Spezies im Vergleich zu deren Bildung außerordentlich schnell verlaufen (vergl. Kap. 1.4.). Oben wurde gezeigt, daß die primären Olefine hauptsächlich aus adsorbierten Dimethyletherspezies gebildet werden. Wie Derouane et al./13/ berichten, ist die Abreaktion von Methanol zu Dimethylether so schnell, daß sie vermutlich nur in den äußeren Randzonen der Zeolithkristalle stattfindet (vergl. Kap. 1.2.1.). Da aber die Abreaktion von Dimethylether noch schneller ist als seine Bildung, was daran sichtbar wird, daß die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration von Dimethylether nicht erreicht wird, sollte diese Aussage für Methanol und Dimethylether gelten. Das bedeutet, daß die Dicke der äußeren Schale des Zeolithkristalls, in der die schnelle Reaktion von sauerstoffhaltigen Edukten mit Olefinen mit großer Geschwindigkeit stattfinden kann, weil es dort noch genügend sauerstoffhaltige und schon genügend olefinische Spezies gibt, recht klein ist.Temperaturerhöhung führt zu schnellerer Abreaktion von Methanol und Dimethylether,was zu einer deutlichen Verkleinerung der Dicke der Schale, in der die sauerstoffhaltigen Edukte und Olefine schnell miteinander reagieren können, führen sollte. Dies führt möglicherweise dazu, daß aufgrund der räumlichen Konzentrationsverteilung von sauerstoffhaltigen und olefinischen Spezies der Stoffstrom durch diese Reaktion mit steigender Reaktionstemperatur immer kleiner wird, so daß er schließlich gegen die Weiterreaktion zweier olefinischer Spezies vernachlässigbar wird. Da diese Reaktion vergleichsweise langsam ist, wird mit steigender Reaktionstemperatur eine Zunahme der Ausbeuten der Olefine beobachtet. Dies könnte auch eine Erklärung der Befunde von

Chang et al./38/ sein, daß bei niedrigem Methanoldruck die C_2- bis C_5-Olefine Endprodukte sind. Sie begründeten das damit, daß der niedrige Methanoldruck zu einer Entkoppelung der Bildung und Weiterreaktion der kurzkettigen Olefine führt.

Der Verlauf der Ausbeute an C_6- bis C_8-Olefinen mit dem Umsatz weist die C_6- bis C_8-Olefine im Gegensatz zu den C_2- bis C_5-Olefinen als Zwischenprodukt aus. Die C_6- bis C_8-Olefine können nach dem in Kapitel 1.2. geschilderten Reaktionsmechanismus durch die Reaktion entweder zweier C_2 - C_5-olefinischer adsorbierter Spezies oder einer methanolischen und einer olefinischen Spezies miteinander gebildet werden und durch Cyclisierung, Aromatisierung und Hydrierung weiterreagieren.

Setzt man voraus, daß die Geschwindigkeit der Weiterreaktion der C_6- bis C_8-Olefine in erster Näherung nur von der Konzentration dieser Kohlenwasserstoffe abhängt, so folgt, daß das beobachtete Ausbeutemaximum als Folge einer Verringerung der Bildungsgeschwindigkeit der C_6- bis C_8-Olefine gefunden wird. Dies kann in erster Näherung daran liegen, daß die Konzentrationen der Edukte, aus denen die höheren Olefine gebildet werden, geringer werden. Vorläufer sind nach dem in Kapitel 1.2. referierten Reaktionsschema die kurzkettigen Olefine sowie Methanol und/ oder Dimethylether. Die Konzentration der kurzkettigen Olefine nimmt mit fortschreitender Reaktion nicht ab, wohl aber die der sauerstoffhaltigen Edukte. Daraus wäre zu schließen, daß die Abnahme der Ausbeute der C_6- bis C_8-Olefine bei hohem Umsatz hauptsächlich auf die dann geringen Konzentrationen an sauerstoffhaltigen Edukten zurückgeht, daraus folgt aber gleichzeitig, daß die Reaktion von Methanol oder Dimethylether mit einem Olefin schneller verlaufen muß als die Aufbaureaktion zweier Olefine miteinander, da ja daran keine sauerstoffhaltigen Edukte beteiligt sind.

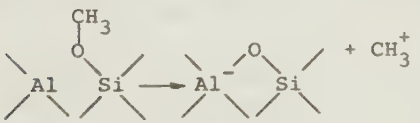
Setzt man Dimethylether statt Methanol ein, so erreicht die Methanolausbeute nicht die Gleichgewichtskonzentration, also ist die Methanolbildung langsamer als seine Abreaktion. Gleichzeitig werden höhere Ausbeuten an C_6- bis C_8- und C_2- bis C_5-Olefinen gefunden. Für die höhere Ausbeute ist also vermutlich die größere Konzentration kurzkettiger Olefine verantwortlich.

Die Ausbeuten der isocyclischen Kohlenwasserstoffe durchlaufen mit steigendem modifiziertem Umsatz ein Maximum, sie verhalten sich also als Zwischenprodukte. Dieses Verhalten war nach dem in Kapitel 1.2.4. referierten Mechanismus 15 zu erwarten, denn danach werden die Isocyclen durch Cyclisierung höherer Olefine gebildet und reagieren zu Aromaten weiter. Da die Konzentration der C_6- bis C_8-Olefine, aus denen die Isocyclen durch Ringschluß gebildet werden, bei hohem Umsatz abnehmen, kann die dann ebenfalls beobachtete Abnahme der Ausbeuten der Isocyclen dadurch erklärt werden.

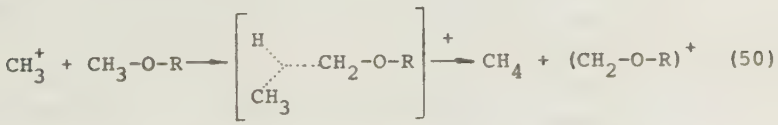
Die Ausbeuten von Aromaten und Paraffinen nehmen mit fortschreitender Reaktion stetig zu, also verhalten sich diese Spezies wie Endprodukte, was im Einklang mit dem in Kapitel 2.2.4. geschilderten Reaktionsmechanismus steht. Da sich Aromaten und Paraffine bezüglich der Abhängigkeit der Ausbeuten gleich verhalten, wird der Einfluß der Versuchsbedingungen auf ihre Ausbeuten gemeinsam besprochen. Dieses Verhalten deckt sich mit der Feststellung von Derouane et al. 15 daß die Paraffine durch Hydrieren olefinischer Spezies mit bei der Aromatisierung gebildeten Hydridspezies gebildet werden. Der als Trägergas verwendete Wasserstoff wirkt nach den hier durchgeführten Untersuchungen (vergl. Kap. 4.2.3.) und den Ergebnissen von Itoh et al./49/ im Gegensatz zu den bei der Aromatisierung gebildeten Hydridspezies nicht hydrierend.

Ausnehmen muß man jedoch aus dieser Betrachtung Methan, wie die Untersuchungen bei hoher Reaktionstemperatur an

Katalysator C zeigen. Während die anderen Paraffine und Aromaten bei steigender Temperatur fallende Ausbeuten verzeichnen, nimmt die Methanausbeute zu. Dies könnte möglicherweise einer Gasphasenreaktion oder einer durch das Reaktionssystem katalysierten Reaktion, die zur Bildung von Methan führt, zugeschrieben werden, dem muß jedoch entgegengehalten werden, daß bei dem Leerrohrversuch im Quarzreaktor kein Methan beobachtet wurde, wohl aber unter vergleichbaren Bedingungen an Katalysator C/55/. Daraus folgt, daß Katalysator C die Methanbildung katalysiert haben muß und nicht etwa das Reaktionssystem oder die nicht katalytisch aktiven Bestandteile der Katalysatorschüttung. Auch scheidet eine Gasphasenreaktion aus. Über den Mechanismus dieser Reaktion kann hier nichts gesagt werden, eine Erklärung muß jedoch berücksichtigen, daß Methan in allen Versuchen gemeinsam mit der Bildung der ersten Olefine beobachtet wurde. Diese Zusammenhänge werden aus der Literatur nur von dem von Ono und Mori/30/ Dejaifve et al./31/ und von Kagi /32/diskutierten Mechanismus der Bildung primärer Olefine über Kohlenstoffkationen mit'Drei-Zentren Zwei-Elektronen' Bindung hergestellt, daher scheinen die Ergebnisse dieser Arbeit eine Unterstützung für diesen Mechanismus abzugeben (vergl. Kap. 1.2.).



(49)



(50)

Die geringeren Ausbeuten an Paraffinen und Aromaten dürften dadurch begründet sein, daß mit steigender Reaktionstemperatur die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe behindert wird (vergl. Kap. 5.2.2. und 5.2.3.).

Zum Abschluß dieses Abschnitts werden die Ergebnisse dieser Diskussion der Beeinflussung der Produktverteilung noch einmal anhand der Abbildung 28 zusammengefaßt. Zunächst adsorbieren Methanol bzw. Dimethylether an den aktiven Brönsted-sauren Zentren und durch Reaktion zwischen beiden stellt sich in etwa das thermodynamische Gleichgewicht ein. Hauptsächlich Dimethylether reagiert dann weiter zu den primär gebildeten Kohlenwasserstoffen Methan, Ethylen und Propen, wobei die Annahme, daß Methan ein primäres Produkt der Umsetzung von Dimethylether sei, neu ist.

Hauptsächlich aus Methanol und/oder Dimethylether, Ethylen und Propen gebildete, adsorbierte Spezies reagieren dann wahrscheinlich gemeinsam weiter zu den höheren Olefinen, wobei die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der olefinischen mit der methanolischen Spezies scheinbar größer ist als die der Reaktion zweier Olefine miteinander. Durch entsprechende Wahl der Oberflächenkonzentrationen können jedoch beide Geschwindigkeiten größer werden als die jeweils andere.

Die höheren Olefine können cyclisieren und so adsorbierte isocyclische Kohlenwasserstoffe bilden sowie unter Einwirkung von Hydridspezies, die bei der Aromatisierung von Isocyclen frei werden, zu Paraffinspezies abreagieren.

Die adsorbierten isocyclischen Spezies können unter Abgabe von Hydridspezies zu Aromaten umgesetzt werden. Nur diese Hydridspezies sind in der Lage, Olefinspezies zu hydrieren,nicht etwa der als Trägergas verwendete molekulare Wasserstoff oder die bei der elektrophilen aromatischen Substitution mittels formaler CH_3^+-Spezies freiwerdenden Protonen.

Der letzte Reaktionsschritt für die adsorbierten Teilchen ist schließlich deren Desorption.

Die niedrige Konzentration von Methanol am Kontakt infolge von Stofftransporthemmung ist offenbar verantwortlich für die hohen Ausbeuten an kurzkettigen Olefinen, da wegen der geringen Konzentration von adsorbiertem Methanol die Weiterreaktion der kurzkettigen Olefine zum Nachteil der Paraffine und Aromaten verlangsamt wird. Hierdurch erklärt sich auch die von Chang et al./38/ berichtete 'Entkopplung' der Bildung von kurzkettigen Olefinen und Aromaten bei niedrigem Methanoldruck.

5.6. Schlußfolgerungen zur Umwandlung von Methanol oder Dimethylether in kurzkettige Olefine

Um möglichst hohe Ausbeuten an kurzkettigen Olefinen zu erhalten, sollte man deshalb bei möglichst niedrigem Methanoldruck arbeiten, die Reaktionstemperatur sollte, wenn die an den hier verwendeten Katalysatoren gefundenen Verhältnisse allgemeingültig sind, zwischen 400°C und 450°C liegen, weil dann die maximalen Ausbeuten erreicht werden. Unterhalb dieses Reaktionstemperaturbereichs wird die Weiterreaktion der Olefine nicht genügend behindert, oberhalb wird wegen der verstärkten Bildung von Methan die Olefinausbeute absinken. Schließlich hat auch noch das Si/Al-Verhältnis der Kontakte Einfluß auf die Produktverteilung. Hier ist im Sinne einer möglichst hohen Olefinausbeute ein hohes Si/Al-Verhältnis zu empfehlen, jedoch werden die Katalysatoren mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis auch immer weniger aktiv.

Literaturverzeichnis

1) R. J. Argauer u. G. R. Landolt, US 3.702.886 (1972)

2) G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson u. W. M. Meier, Nature 272, 437 - 8 (1978)

3) E. G. Derouane in B. Imelik et al. (Ed), 'Catalysis by Zeolites', Elsevier Scientific Company, Amsterdam (1980), S. 5 - 18

4) A. Erdem u. L. B. Sand, J. Catal., 60, 241 - 56 (1979)

5) C. D. Chang u. A. J. Silvestri, J. Catal., 47, 249 - 59 (1977)

6) N. Y. Chen u. W. E. Garwood, J. Catal., 52, 453 - 8 (1978)

7) L. D. Rollmann, J. Catal., 47, 113 - 21 (1977)

8) L. D. Rollmann u. D. E. Walsh, J. Catal., 56, 139 - 40 (1979)

9) P. E. Eberly Jr., C. N. Kimberlin Jr., W. H. Miller u. H. V. Drushel, I&EC, Proc. Des. Dev., 5, 193 - 8 (1966)

10) P.B. Venuto u. L. A. Hamilton, I&EC, Prod. Res. Dev., 6, 190 - 2 (1967)

11) E. G. Derouane u. Z. Gabelica, J. Catal., 65, 486 - 9 (1980)

12) B. M. Lowe, D. A. Whan u. M. S. Spencer, J. Catal., 70, 237 (1981)

13) E. G. Derouane, Z. Gabelica u. P. A. Jacobs, J. Catal., 70, 238 - 9 (1981)

14) R. A. Rajadhyaksha u. R. J. Anderson, J. Catal., 63, 510 - 4 (1980)

15) E. G. Derouane, J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. van Hooff, B. P. Spekman, J. C. Védrine u. C. Naccache, J. Catal., 53, 40 - 55 (1978)

16) J. C. Védrine, A. Auroux, V. Bolis, P. Dejaifve, C. Naccache, P. Wierzchowski, E. G. Derouane, J. B. Nagy, J. P. Gilson, J. H. C. van Hooff, J. P. van den Berg u. J. Wolthuizen, J. Catal., 59, 248 - 62 (1979)

17) A. Auroux, V. Bolis, P. Wierzchowski, P. C. Gravelle u. J. C. Védrine, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75, 2544 - 55 (1979)

18) Nan-You Topsøe, K. Pedersen u. E. G. Derouane, J. Catal., 70, 41 - 52 (1981)

19) J. R. Anderson, K. Foger, T. Mole, R. A. Rajadhyaksha u. J. V. Sanders, J. Catal., 58, 114 - 30 (1979)

20) J. R. Anderson, T. Mole u. V. Christov, J. Catal., 61, 477 - 84 (1980)

21) N. Y. Chen u. W. J. Reagan, J. Catal., 59, 123 - 9 (1979)

22) W. W. Kaeding u. S. A. Butter, J. Catal., 61, 155 - 64 (1980)

23) Y. Ono, E. Imai u. T. Mori, Zeitschr. Phys. Chem., Neue Folge, 115, 99 - 103 (1979)

24) J. P. Wolthuizen, J. P. van den Berg u. J. H. C. van Hooff in B. Imelik et al. (Ed), 'Catalysis by Zeolites', Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980), S. 29 - 37

25) J. P. van den Berg, J. P. Wolthuizen u. J. H. C. van Hooff, Proc. Int. Conf. Zeolites, 5th, 649 - 60 (1980)

26) P. Salvador u. W. Kladnig, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 1153 - 68 (1977)

27) P. B. Venuto u. P. S. Landis, Advan. Catal. Relat. Subj., 18, 259 - 371 (1968)

28) P. B. Venuto, Adv. Chem. Ser. No. 102, 260 - 83 (1971)

29) E. A. Swabb u. B. C. Gates, I&EC, Fund., 11, 540 - 5 (1972)

30) Y. Ono u. T. Mori, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 77, 2209 - 21 (1981)

31) P. Dejaifve, A. Auroux, P. C. Gravelle u. J. C. Védrine, J. Catal., 70, 123 - 36 (1981)

32) D. Kagi, J. Catal., 69, 242 - 243 (1981)

33) G. A. Olah, G. Klopman u. R. H. Schloßberg, JACS, 91, 3261 - 8 (1969)

34) G. A. Olah, J. R. De Member u. J. Shen, JACS, 95, 4952 - 6 (1973)

35) E. G. Derouane, J. P. Gilson u. J. B. Nagy, J. Molec. Catal., 10, 331 - 40 (1981)

36) C. D. Chang, J. C. W. Kuo, W. H. Lang, S. M. Jacob, J. J. Wise u. A. J. Silvestri, I&EC, Proc. Des. Dev., 17, 255 - 60 (1978)

37) D. Liederman, S. M. Jacob, S. E. Voltz u. J. J. Wise, I&EC, Proc. Des. Dev., 17, 340 - 6 (1978)

38) C. D. Chang, W. H. Lang u. R. L. Smith, J. Catal., 56, 169 - 73 (1979)

39) C. D. Chang, W. H. Lang, R. M. Lago u. A. J. Silvestri, DOS 2,615,150 (1976)

40) S. A. Butter, C. D. Chang, A. T. Jurewicz, W. W. Kaeding, W. H. Lang, A. J. Silvestri u. R. L. Smith, DOS 2,438,252 (1975)

41) S. E. Voltz u. J. J. Wise, 'Development Studies on Conversion of Methanol and related Oxygenates to Gasoline', Final Report, prepared for ERDA under Contract No. E (49 - 18) - 1773 (1976)

42) C. D. Chang, Chem. Eng. Sci., 35, 619 - 22 (1980)

43) R. G. Anthony, Chem. Eng. Sci., 35, 789 (1981)

44) R. Kaiser, 'Chromatographie in der Gasphase', BI-Hochschultaschenbuch Bd. 24/24a, Bibliographisches Institut, Mannheim (1969)

45) R. A. Hivley u. R. E. Hinton, J. Gaschrom., 6, 203 - 17 (1968)

46) W. A. Dietz, J. Gaschrom., 5, 68 - 71 (1967)

47) V. J. Frilette, W. O. Haag u. R. M. Lago, J. Catal., 67, 218 - 22 (1981)

48) F. W. Küster, A. Thiel u. K. Fischbeck, 'Logarithmische Rechentafeln', Verlag W. de Gruyter, Berlin (1972)

49) H. Itoh, T. Hattori u. Y. Murakami, Appl. Catal., 2, 19 - 37 (1982)

50) C. N. Satterfield, 'Mass Transfer in Heterogenous Catalysis', MIT, Cambridge (Mass.) (1977)

51) G. F. Fromment u. K. B. Bischoff, 'Reactor Analysis and Design', John Wiley & Sons, New York (1979)

52) L. J. Petrovic u. G. Thodos, I&EC, Fund., 7, 274 - 280 (1968)

53) O. A. Hougen, I&EC, 53, 509 - 28 (1961)

54) R. P. Chambers u. M. Boudart, J. Catal., 6, 141 - 5 (1966)

55) U. Törk, Zusammenfassung der Meßergebnisse und Auswerteprogramme der Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie (1982)

56) B. Langner, persönliche Mitteilung

57) C. D. Chang u. C. T-W. Chu, J. Catal., 74, 203 - 206 (1982)

A N H A N G

A 1: Spezifikationsliste

A 2: Gase und Chemikalien

A 3: Trennbedingungen der Analytik

A 4: Identifizierte Kohlenwasserstoffe

A 5: Verzeichnis der Abkürzungen

Anhang A 1: Spezifikationsliste

Lfd. Nr.	Anzahl	Gegenstand	Typ	Hersteller	Technische Daten
1	3	Druckminderer	HBS 300-1	L'Air Liquide	Hinterdruck bis 1.6 bar
2	4	Nadelventil	B-2 S A	Nupro	-
3	2	Nadelventil	B-2 S G	Nupro	-
4	4	Dreiwegehähne	-	SGI	-
5	3	Vierwegehähne	B-43 YF 2	Whitey	-
6	4	Kapillarströmungsmesser	-	Eigenbau	max. Durchfluß 40 Nl/h
7	1	Gasblasenströmungsmesser	-	Eigenbau	max. Durchfluß 40 Nl/h
8	4	Gasreinigungsgefäße	-	Eigenbau	gefüllt mit Zeolith NaA
9	1	Gasbefeuchter	-	Eigenbau	gefüllt mit Porzellan-kugeln
10	1	Thermostat	NB/D8/17	MGW Lauda	-
11	1	Metallreaktor	-	Eigenbau	Zeichnung siehe Abb. 3a
12	1	Quarzreaktor	-	Eigenbau	Zeichnung siehe Abb. 3b
13	1	Heizhaube	-	Eigenbau	für Ventiltafel
14	1	Reaktorheizung	-	Eigenbau	Zeichnung siehe Abb. 3b für Reaktor
15	1	Gaschromatograph	Sigma 1 A	Perkin Elmer	mit Kapillareinlaßteil
16	1	Kühlfalle	-	Eigenbau	kleines Totvolumen
17	3	Temperaturregler	Bitric M 1B	Hartmann und Braun	$T_{max} = 600^{\circ}C$

Anhang A 2: Verwendete Gase und Chemikalien

a) Gase	Verwendung	Hersteller	Reinheit
Synth. Luft	GC-Versorg.	Messer Griesheim	20 % O_2, 80 % N_2
Wasserstoff	GC-Versorg.	Messer Griesheim	99.996 %
Helium	GC-Versorg.	Messer Griesheim	99.996 %
Synth. Luft	Apparatur	Messer Griesheim	20 % O_2, 80 % N_2
Wasserstoff	Apparatur	Messer Griesheim	99.996 %
Stickstoff	Apparatur	Messer Griesheim	99.996 %

b) Chemikalien	Verwendung	Hersteller/Best.Nr.	Reinheit
Methanol	Apparatur	Fluka/66543	99.5 %
Dimethylether	Apparatur	Fluka/38911	99.8 %

Anhang A 3: Trennbedingungen der Analytik

a) Phenylisocyanat-Porasil C Säule

Die Säule wurde zur Trennung der C_1- bis C_3-Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Trennbedingungen:

Injektortemperatur	: 150°C
Detektortemperatur	: 200°C
Gasprobeneinlaßteil	: 25°C
Strömung durch die Säule	: 20 ml/min
Säulentemperatur	: 25°C
Analysenzeit	: 12 min
Säule	: 4 m x 1/8", gefüllt mit Phenylisocyanat-Porasil C 100/120 mesh

b) Squalan Säule

Die Säule wurde zur Trennung der C_4- bis C_8-Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Trennbedingungen:

Injektortemperatur	: 150°C
Detektortemperatur	: 200°C
Gasprobeneinlaßteil	: 150°C
Säulenvordruck	: 140 kPa

Temperaturprogramm

Starttemperatur	: 26°C
Startzeit	: 20 min
Aufheizrate	: 2°C/min
Endtemperatur	: 90°C
Analysenzeit	: 52 min
Säule	: 100 m Squalan Glaskapillarsäule

Anhang A 4: Identifizierte Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoff	Squalansäule	Phenylisocyanat-Porasil C Säule
Methanol	x	
Dimethylether	x	
Methan		x
Ethan		x
Propan		x
i-Butan	x	
2 Methylbutan	x	
2,3 Dimethylbutan	x	
2 Methylpentan	x	
3 Methylpentan	x	
2 Methylhexan	x	
3 Methylhexan	x	
Ethylen		x
Propen		x
1 und i Buten	x	
trans 2 Buten	x	
cis 2 Buten	x	
2 Methylbuten	x	
cis 2 Penten	x	
C_5 unbekannt +)	x	
trans 2 und trans 3 Hexen	x	
C_6-Olefin +)	x	
cis 2 Hexen	x	
C_6-Olefin 2 +)	x	
C_6-Olefin 3 +)	x	
C_7-Olefin 1 +)	x	
C_7-Olefin 2 +)	x	
cis 2 Hepten	x	

Kohlenwasserstoff	Squalansäule	Phenylisocyanat-Porasil C Säule
C_8 unbekannt 1 +)	x	
C_8 unbekannt 2 +)	x	
C_8 unbekannt 3 +)	x	
C_8 unbekannt 4 +)	x	
Cyclopentadien	x	
3 Methylcyclohexen	x	
Benzol	x	
Toluol	x	
Ethylbenzol	x	
para Xylol	x	
meta Xylol	x	
ortho Xylol	x	

+) Diese Kohlenwasserstoffe ließen sich anhand ihres Retentionsindex nicht eindeutig einem Kohlenwasserstoff zuordnen. Daher wurde nur ihre C-Zahl angegeben.

Anhang A 5: Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
Bl	Index Blasenzähler	
C	Konzentration	V%
CBil	Kohlenstoffbilanz	%
CI	Constraint Index	
D	Diffusionskoeffizient	$cm^2\ s^{-1}$
d_p	Katalysatordurchmesser	cm
d_R	Durchmesser der Katalysatorschüttung	cm
DME	Index Dimethylether	
E_A	Aktivierungsenergie	$kJ\ mol^{-1}$
e	Index Ausgang	
Ed	Index Edukt	
Eich	Index Eichgemisch	
F	Integratorfläche	IE
F	Molenstrom	$mol\ h^{-1}$
f	stoffspezifischer Korrekturfaktor	
f(i)	Funktion von i	
G	Massengeschwindigkeit der fluiden Phase	$g\ s^{-1}\ cm^{-2}$
i	Index Komponente i	
j_D	j_D-Faktor	
k, k´	Geschwindigkeitskonstante	
k_c, k_c'	Stoffübergangskoeffizient	$cm\ s^{-1}$
Kat	Katalysator	
KW	Index Kohlenwasserstoffe	
M	Molmasse	$g\ mol^{-1}$
m_K	Katalysatormasse	g
MeOH	Index Methanol	
mod	Index modifiziert	
n	Anzahl der Messungen	
O	spezifische äußere Oberfläche	$cm^2\ g^{-1}$
o	Index Eingang	
p	Druck	mbar
Q	Volumenstrom	$Nl\ h^{-1}$
q	Vertrauensbereich	

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
R	Gaskonstante	cm^3 mbar $mol^{-1} K^{-1}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol h^{-1} g_K^{-1}
Raum	Index Raum-	
Re	Reynoldszahl	
s	Schätzwert für die Standardabweichung	
T	Temperatur	^oC oder K
t	Zeit	s
t	Faktor zur Ermittlung des Vertrauensbereichs	
U	Umsatz	%
V	Volumen	cm^3
VR	Versuchsreihe	
W	Katalysatoreinwaage	g
W/F	modifizierte Verweilzeit	h g_K mol^{-1}
X	Umsatz	%
x	Einzelwert	
$\bar{x}$	Mittelwert aus mehreren Werten x	
Δ	Differenz	
δ_{eff}	effektive Filmdicke	cm
ε	Leerraumanteil	
Θ	auf den eingesetzten Kohlenstoff bezogene Ausbeute	C-Atom %
μ	Viskosität	g s^{-1} cm^{-1}
ρ	Dichte	g cm^{-3}
σ	Standardabweichung	

L E B E N S L A U F

Name	: Ulrich Bernhard Hermann Törk
geboren	: 25. 12. 1952 in Recklinghausen
Staatsangehörigkeit	: deutsch
Familienstand	: verheiratet seit dem 30. 3. 1979
Schulbildung	: 1959 - 1963 Volksschule an der Paulusstr. in Recklinghausen 1963 - 1971 Gymnasium Petrinum in Recklinghausen 15. 5. 1971 Abitur
Wehrdienst	: 1. 7. 1971 - 30. 6. 1973
Studium	: Ruhr-Universität Bochum Abteilung für Chemie Immatrikulation zum WS 1973/74 10. 10. 1975 Diplomvorprüfung 23. 5. 1978 Diplomhauptprüfung Diplomarbeit: Mai 1977 bis Mai 1978 am Lehrstuhl für Technische Chemie unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Baerns "Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Kohlenmonoxid an unterschiedlich vorbehandelten Fischer-Tropsch-Kontakten" Seit Februar 1979 Arbeit an der vorliegenden Dissertation